

UNIVERSIDAD DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
Sección de Químicas



TESIS DOCTORAL

**Estudio de los procesos de volatilización, transporte y
excitación en la determinación espectrográfica de impurezas
en bifluoruro amónico**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Fernando Álvarez Alduan

Madrid, 2015



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5326699947

UNIVERSIDAD DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS

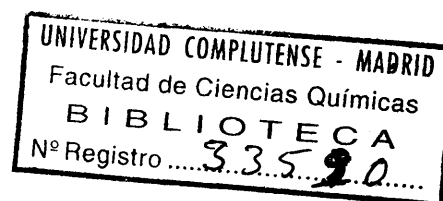
SECCION DE QUIMICAS

T1

S43

ALV

ESTUDIO DE LOS PROCESOS DE VOLATILIZACION,
TRANSPORTE Y EXCITACION EN LA DETERMINACION
ESPECTROGRAFICA DE IMPUREZAS
EN BIFLUORURO AMONICO



b25129430
i37638610

JUNTA DE ENERGIA NUCLEAR

MADRID, MAYO, 1974

MEMORIA
para aspirar al grado de
Doctor en Ciencias
presentada por
FERNANDO ALVAREZ ALDUAN

Los trabajos que se describen en esta memoria se iniciaron en el año 1971 y se han realizado integralmente en los laboratorios de la Sección de Espectroscopía de la División de Química Analítica de la Junta de Energía Nuclear.

Deseo expresar, en primer lugar, mi especial agradecimiento a los Dres. D. Miguel Roca Adell director de la tesis y a D. Carlos Capdevilla Pérez, por sus ideas y valiosas aportaciones tanto en la parte experimental como en la discusión y redacción de esta memoria y al Profesor Dr. D. Jesús Morcillo Rubio, por haberse dignado apadrinarla.

Asímismo agradezco al Dr. D. Francisco Alvarez González, Jefe de la Sección de Espectroscopía y al Dr. D. Julio Petrement Eguiluz, Jefe de la División de Química Analítica por las facilidades dadas para su realización.

Indice

1.	INTRODUCCION	1
2.	APARATOS	5
3.	PROCEDIMIENTO ANALITICO	6
3.1	Preparación de patrones	6
3.2	Ensayos previos	7
3.3	Obtención de las curvas de trabajo	19
4.	PROCESOS DE VOLATILIZACION Y EXCITACION	22
4.1	Introducción	22
4.2	Medida de la temperatura	32
4.3	Medida del grado de ionización	42
4.4	Estudio de la velocidad de volatili- zación	54
4.5	Curvas de volatilización-excitación de los constituyentes de las matri- ces	60
4.6	Curvas de volatilización-excitación de las impurezas	66
4.6.1	Aluminio	66
4.6.2	Boro	80
4.6.3	Cobre	93
4.6.4	Cromo	102
4.6.5	Hierro	112

4.6.6	Manganeso	121
4.6.7	Molibdeno	130
4.6.8	Niquel... ..	138
4.6.9	Plomo	145
4.6.10	Silicio	154
5.	CONCLUSIONES	163
6.	BIBLIOGRAFIA	174

1. INTRODUCCION

En el ciclo de combustible nuclear, que incluye desde el tratamiento de los minerales de uranio hasta la obtención del uranio metal, la preparación del tetrafluoruro de uranio constituye una etapa obligada. Si bien el uranio metal puede obtenerse a partir de otros compuestos, las características termodinámicas de la reacción y las propiedades físicas de reactantes y de productos finales abogan en favor del empleo del tetrafluoruro. Por otra parte dicho compuesto constituye la materia prima para la obtención del hexafluoruro de uranio, producto necesario para llevar a cabo el enriquecimiento isotópico de este elemento.

Por todo ello se comprende el especial interés prestado en la Junta de Energía Nuclear a la investigación y desarrollo de procedimientos de obtención de tetrafluoruro de uranio. Se han seguido fundamentalmente tres vías diferentes:

1) Fluoruración directa de los compuestos de uranio (1).

2) Realización del proceso nitrato de uranilo-trióxido de uranio-bióxido de uranio-tetrafluoruro de uranio en lechos fluidizados (2).

3) Reducción electrolítica de una sal del ión uranilo (3).

Para el primero de dichos procedimientos puede utilizarse como agente fluorurante el ácido fluorhídrico. Sin embargo, las dificultades inherentes a su preparación, transporte y manipulación, así como el hecho de requerir instalaciones formadas por materiales especiales y de delicado entretenimiento para evitar accidentes, hacen preferible el empleo del fluoruro o del bifluoruro amónico, con los que se evitan la mayor parte de dichos inconvenientes.

Por la División de Metalurgia de la Junta de Energía Nuclear se planteó a la División de Química Analítica la necesidad de realizar el control de impurezas en bifluoruro amónico, puesto que éstas repercuten en la pureza del tetrafluoruro de uranio y en definitiva en la calidad del uranio metal o del hexafluoruro de uranio obtenidos a partir del mismo. De acuerdo con las especificaciones adoptadas, interesa particularmente la determinación de los siguientes elementos, en el orden de trazas: Al, B, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb y Si.

De entre las técnicas de análisis utilizables para realizar dicho control, la espectroscopía óptica de emisión presenta indudables ventajas, debido a sus características de rapidez, sensibilidad, economía y posibilidad de determinación simultánea de gran número de elementos. No hemos encontrado en la bibliografía referencias sobre métodos espectrográficos de determinación de impurezas en el indica

do compuesto. El análisis directo de las muestras colocadas en el cráter de un electrodo de grafito no resulta posible, debido a que bajo la acción de la descarga eléctrica, tiene lugar una proyección violenta de las mismas. Para evitar este inconveniente y lograr que la volatilización de la carga del cráter transcurra con suavidad, y, por otra parte, regular los valores de los parámetros característicos del estado del plasma del arco, se ha ensayado la adición de una serie de productos: grafito, Ag_2O , Ga_2O_3 , GeO_2 , MgO , SnO_2 y ZnO . Los resultados de dicho estudio constituyen el objeto de la presente memoria.

En primer lugar se ha considerado el aspecto meramente analítico del problema, tratando de deducir cuál es el procedimiento más adecuado para conseguir una buena precisión, y, sobre todo, los límites de detección mínimos en la determinación de las impurezas, dados los valores bajos impuestos por las especificaciones. Se ha ensayado la dilución de las muestras con cada uno de los productos anteriormente indicados, estudiando el efecto producido al variar la concentración de los mismos y las dimensiones del cráter del electrodo de grafito. Como consecuencia de todo ello se ha llegado a la conclusión de que con ZnO en la relación 1:1 y electrodos con cráter de 4 mm de diámetro y 8 mm de profundidad se obtienen resultados satisfactorios.

Por otra parte, y dados los diferentes valores que las intensidades de línea de cada uno de los elementos presentan al utilizar las distintas matrices diluyentes, se ha profundizado sobre las causas determinantes de dicho comportamiento. Para ello se han considerado los tres procesos que afectan fundamentalmente a la intensidad de línea: evaporación de la muestra sólida, transporte de vapores a través del espacio entre los electrodos y excitación de las partículas en el arco. Se han estudiado las reacciones que tienen lugar en el cráter entre el compuesto de la impureza, el bifluoruro amónico y la matriz adicionada, reacciones que afectan al proceso de volatilización de dichas impurezas. Se han tenido en cuenta, además, los fenómenos de transporte de los elementos a través del arco, que pueden diferir notablemente en cada caso y afectar a la concentración de partículas en la zona de descarga. Por último, se han considerado las variaciones que se producen en los valores de los parámetros de excitación del arco, tales como temperatura, concentración electrónica y grado de ionización, de los que dependen las intensidades de las radiaciones emitidas por dichas partículas y registradas sobre la emulsión fotográfica.

Para completar el estudio y poder explicar algunas de las anomalías encontradas, se han realizado al mismo tiempo ensayos sustituyendo el bifluoruro amónico por el sulfato amónico, sal de propiedades diferentes al estar exenta de efectos fluorurantes.

2. APARATOS

- Espectrógrafo Hilger, automático, con prisma de cuarzo, de gran dispersión, tipo Littrow.
- Generador "Varisource" de la firma Jarrell-Ash Company. Puede proporcionar tres tipos de descarga: arco de corriente continua de hasta 30 amperios, arco de corriente alterna y chispa condensada de alta tensión .
- Microfotómetro comparador digital Jarrell-Ash.
- Equipo revelador Jarrell-Ash Company "Photoprocessor" con agitación y regulación automática de temperatura.
- Homogeneizador "Mixer Mill" de la firma Spex Industries.
- Mufla eléctrica de cuarzo con temperatura regulable.
- Equipo de difracción de rayos X, Philips Norelco, tipo 12046 B/3, con cámara de polvo de 114,59 milímetros de diámetro.
- Computadora Hewlett-Packard modelo 2114 B, con sistema de lectura rápido modelo 2748 A y teletipo 2752 A.

3. PROCEDIMIENTO ANALITICO.

3.1. Preparación de patrones.

Se ha tomado como base un bifluoruro amónico de gran pureza, sintetizado en los laboratorios de la División de Metalurgia de la Junta de Energía Nuclear. Mediante adición de los diferentes elementos en forma de óxidos (productos de pureza espectral de la firma Johnson Matthey Co. Ltd., Inglaterra), y por diluciones sucesivas, se ha obtenido la serie de patrones cuyas concentraciones (en valores añadidos) se indican en la tabla 1. Las homogeneizaciones se han llevado a cabo en mortero de kennametal y en "Mixer-Mill", con viales y bolas de plástico.

TABLA 1
Composición de los patrones

	Patrón							8
	1	2	3	4	5	6	7	
ppm B y Mo	100	50	20	10	5	2	1	Blanco
ppm Cu y Mn	200	100	40	20	10	4	2	Blanco
ppm Al, Cr, Ni y Si	500	250	100	50	25	10	5	Blanco
ppm Fe y Pb	1000	500	200	100	50	20	10	Blanco

3.2 Ensayos previos.

Los límites de detección requeridos aconsejan el empleo de electrodos con cráter de cierta profundidad, en que quepa gran cantidad de muestra. Se ha utilizado grafito de la firma alemana Ringsdorff, calidad "RWO". Como contraelectrodo (cátodo) se emplean varillas de 3,05 mm de diámetro, y como ánodo conjuntos de dos piezas formadas por un soporte de 3,05 mm de diámetro y la pieza que contiene el cráter, que es de 6,15 mm de diámetro. Se han ensayado dos tipos de cráteres, de dimensiones 4 x 4,5 mm y 4 x 8 mm, respectivamente. La distancia entre electrodos es en ambos casos de 4 mm.

Con el fin de evitar que las muestras se proyecten violentamente al iniciarse la descarga eléctrica, y al mismo tiempo introducir una matriz que regule la volatilización de las impurezas y rija las condiciones del plasma, se ha estudiado la dilución de las muestras en las relaciones 1:1 y 1:3 con cada uno de los productos siguientes: grafito, Ag_2O , Ga_2O_3 , GeO_2 , MgO , SnO_2 y ZnO . Los productos utilizados son de pureza espectral (óxidos Johnson Matthey y grafito en polvo de Ultra Carbon Corporation, EEUU).

Después de los primeros ensayos se han desechado el Ag_2O , que reacciona inmediatamente con el bifluoruro amónico, dando lugar a la formación de una masa semilíquida no apta para ser manipulada, y el SnO_2 , con el que no se eliminan las proyecciones de muestra.

Mediante la técnica de la placa móvil, desplazando la emulsión de forma que se registren las radiaciones emitidas durante periodos de diez segundos, se han obtenido las curvas de volatilización-excitación de cada elemento (variación de la intensidad de línea en función del tiempo), diluyendo las muestras con los diferentes productos en ambas proporciones y utilizando los dos tipos de electrodo. La excitación se ha llevado a cabo, como en todas las experiencias descritas en esta memoria, mediante arco de corriente continua de 10 amperios, con una cantidad de muestra variable en cada caso, según se indica en la tabla 2, de acuerdo con la densidad de la mezcla y de forma que se llene adecuadamente el cráter. Cuando se utilizan los electrodos con cráter de 4 x 8 mm, la carga se comprime y perfora con uan varilla de acero inoxidable de 4 mm de diámetro terminada en una porción de 1 mm de diámetro y 4,5 mm de longitud. De esa forma queda una pequeña chimenea central en la muestra que facilita la salida de gases y evita las proyecciones (4). En la tabla 3 se indican los tiempos de exposición para cada uno de los elementos en las diferentes condiciones, deducidos de las curvas de volatilización-excitación, de forma que se registre la mayor parte de la radiación emitida hasta un máximo de 60 segundos, puesto que para tiempos mayores el fondo total es excesivamente intenso.

TABLA 2

Cantidad de muestra utilizada con las diferentes matrices y tipos de electrodos.

Matriz.	Dilución	Cráter.	Cantidad de muestra, mg
Grafito	1:1	4 x 4,5	30
Grafito	1:1	4 x 8	30
Grafito	1:3	4 x 4,5	30
Grafito	1:3	4 x 8	30
Ga ₂ O ₃	1:1	4 x 4,5	45
Ga ₂ O ₃	1:1	4 x 8	45
Ga ₂ O ₃	1:3	4 x 4,5	45
Ga ₂ O ₃	1:3	4 x 8	45
GeO ₂	1:1	4 x 4,5	40
GeO ₂	1:1	4 x 8	40
GeO ₂	1:3	4 x 4,5	50
GeO ₂	1:3	4 x 8	50
MgO	1:1	4 x 4,5	30
MgO	1:1	4 x 8	35
MgO	1:3	4 x 4,5	30
MgO	1:3	4 x 8	35
ZnO	1:1	4 x 4,5	40
ZnO	1:1	4 x 8	40
ZnO	1:3	4 x 4,5	50
ZnO	1:3	4 x 8	50

TABLA 3

Tiempos de exposición, en segundos, deducidos de las curvas de volatilización-excitación.

	Grafito			Ga ₂ O ₃			GeO ₂		
	<u>1 : 1</u>	<u>1: 3</u>	<u>4x4, 5</u>	<u>1 : 1</u>	<u>4x4, 5</u>	<u>4x8</u>	<u>1 : 1</u>	<u>4x4, 5</u>	<u>4x8</u>
Al	15	15	15	20	30	30	30	20	25
B	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Cr	15	15	15	20	20	20	30	20	20
Cu	15	15	15	60	35	40	30	30	30
Fe	15	15	15	25	30	10	30	25	25
Mn	15	15	15	25	30	10	20	20	30
Mo	15	15	15	30	40	30	30	30	30
Ni	15	15	15	30	30	40	30	20	30
Pb	10	10	10	20	30	20	30	60	60
Si	10	10	10	15	15	15	15	20	20

TABLA 3 (Continuación)

	MgO				ZnO			
	1 : 1		1 : 3		1 : 1		1 : 3	
	<u>4x4, 5</u>	<u>4x8</u>	<u>4x4, 5</u>	<u>4x8</u>	<u>4x4, 5</u>	<u>4x8</u>	<u>4x4, 5</u>	<u>4x8</u>
Al	30	30	30	30	60	60	60	60
B	10	10	10	10	20	20	20	20
Cr	60	60	60	60	60	60	60	60
Cu	40	60	40	50	60	60	50	60
Fe	60	60	60	60	40	60	35	60
Mn	60	60	60	60	45	60	35	60
Mo	15	15	15	15	45	60	45	30
Ni	20	20	25	40	45	60	35	60
Pb	15	30	10	20	40	60	30	60
Si	10	10	10	10	20	20	20	20

Con dichos tiempos de exposición se ha excitado una muestra conteniendo 10 ppm de B y Mo, 20 ppm de Cu y Mn, 50 ppm de Al, Cr y Ni, y 100 ppm de Fe, Pb y Si, en las diferentes condiciones citadas, utilizando placas Kodak S.A. nº1 y un filtro de dos escalos de transmisiones 25-100%. En la tabla 9 vienen dadas las líneas utilizadas, si bien para el B, en el caso del GeO_2 , ha tenido que emplearse la línea B 2496,8 Å, en lugar de la B 2497,7 Å, debido a que ésta viene interferida por la Ge 2498,0 Å y para el Si se ha utilizado la línea Si 2516,1 Å para todas las matrices, excepto ZnO , con la que por interferencia de la línea Zn 2515,8 Å se ha empleado la 2506,9 Å.

Como es sabido, la relación de intensidades entre una línea espectral y el fondo es un factor importante en análisis espectroquímico. Al aumentar dicha relación aumenta la precisión y disminuye el límite de detección de las determinaciones. En la tabla 4 se indican las relaciones obtenidas en cada caso para los distintos elementos. De dicha tabla se deduce que el grafito puede resultar satisfactorio para los elementos B, Fe, Mn, Ni y Si, el Ga_2O_3 para Al, Mo, Pb y Si, y el ZnO para Al, B, Cr, Cu, Fe, Mo y Ni.

Puesto que la dilución 1:1 y los electrodos con cráter de 4 mm de diámetro y 8 mm de profundidad proporcionan, en general, los menores límites de detección, y al mismo tiempo dan lugar a precisiones parecidas a las obtenidas en las otras condiciones, he-

TABLA 4

Relaciones de intensidades entre linea y fondo

	Grafito			Ga ₂ O ₃			GeO ₂					
	<u>1 : 1</u>	<u>1 : 3</u>	<u>1 : 1</u>	<u>1 : 1</u>	<u>1 : 3</u>	<u>1 : 1</u>	<u>1 : 3</u>					
	<u>4x4,5</u>	<u>4 x 8</u>	<u>4x4,5</u>	<u>4 x 8</u>	<u>4x4,5</u>	<u>4 x 8</u>	<u>4x4,5</u>	<u>4 x 8</u>				
Al	2,7	3,3	2,6	2,2	4,2	5,3	2,6	4,5	1,4	2,0	0,67	0,86
B	13,6	18,0	5,8	5,8	0,89	5,7	0,7	0,71	1,5	1,1	0,45	0,89
Cr	1,7	1,9	1,6	0,81	1,5	1,2	0,36	0,45	0,66	0,70	0,32	0,28
Cu	4,7	4,8	3,0	2,5	4,6	3,8	7,8	3,8	3,3	2,8	2,2	2,1
Fe	4,7	6,9	5,0	3,7	1,2	3,5	0,64	0,71	0,93	1,3	0,78	0,97
Mn	8,0	9,3	4,6	5,4	1,3	1,9	0,54	1,2	1,0	0,5	0,50	0,65
Mo	0,60	0,62	0,47	0,40	2,4	4,9	2,5	4,1	0,99	0,67	1,2	0,60
Ni	2,3	3,1	1,1	1,2	1,3	2,2	1,0	1,0	0,93	0,49	0,52	0,44
Pb	3,5	4,7	2,4	3,6	7,0	8,5	5,3	8,6	1,1	0,71	0,84	0,62
Si	25,3	40,9	27,6	30,8	40,3	57,7	39,6	40,8	14,7	14,8	6,5	17,6

TABLA 4 (Continuación)

	MgO				ZnO			
	1 : 1		1 : 3		1 : 1		1 : 3	
	<u>4x4,5</u>	<u>4 x 8</u>	<u>4x4,5</u>	<u>4 x 8</u>	<u>4x4,5</u>	<u>4 x 8</u>	<u>4x4,5</u>	<u>4 x 8</u>
Al	0,97	0,56	0,94	1,7	5,4	5,7	5,9	5,9
B	1,7	1,2	1,1	0,93	14,8	18,5	5,6	11,8
Cr	0,78	0,37	0,40	0,56	7,9	4,7	6,2	3,8
Cu	5,4	3,8	7,6	4,0	16,6	13,6	19,0	21,7
Fe	1,6	0,83	1,1	0,95	2,7	5,8	1,8	1,7
Mn	2,3	2,8	1,5	2,1	3,5	3,0	2,8	2,1
Mo	0,77	0,41	0,60	0,50	3,4	3,9	3,1	3,5
Ni	2,0	0,59	1,2	0,5	2,7	3,5	2,2	2,4
Pb	0,90	1,3	0,76	3,2	2,8	4,5	3,0	2,7
Si	13,7	19,0	24,7	35,3	26,8	22,1	14,1	27,6

mos considerado únicamente este tipo de dilución y de electrodo en todos los ensayos subsiguientes que se describen en esta memoria.

Dado que con el grafito y el ZnO puede cubrirse la determinación con los mejores resultados de casi todas las impurezas, se ha estudiado la posibilidad del empleo simultáneo de ambas matrices. Para ello la misma muestra utilizada en el ensayo precedente se ha diluido en la relación 1:1 con una mezcla a partes iguales de las dos matrices y se ha excitado en las condiciones anteriormente indicadas, operando con cargas de 40 mg y un tiempo de exposición de 10 segundos para B y Si y de 30 segundos para los restantes elementos. En la tabla 5 se comparan las relaciones de intensidades obtenidas con las que proporcionan las matrices separadas. Como puede observarse, para los elementos Cu, Fe, Mn y Pb mejoran las sensibilidades, para Al, B, Mo, Ni y Si se obtienen valores intermedios o iguales a los correspondientes a una de las matrices; mientras que para el Cr se consiguen peores resultados.

Teniendo en cuenta lo anterior, y dadas las bajas relaciones que con la mezcla grafito- ZnO se obtienen para los elementos Cr y Mo, parece aconsejable el empleo del ZnO , compuesto que resulta bastante satisfactorio para todas las impurezas.

TABLA 5

Relaciones de intensidades entre línea y fondo empleando grafito, ZnO y una mezcla de ambos

<u>Elemento</u>	<u>Matriz</u>		
	<u>Grafito</u>	<u>ZnO</u>	<u>Grafito-ZnO</u>
Al	3,3	5,7	4,9
B	18,0	18,5	18,0
Cr	1,9	4,7	1,4
Cu	4,8	13,6	15,4
Fe	6,9	5,8	10,0
Mn	9,3	3,0	10,2
Mo	0,62	3,9	1,7
Ni	3,1	3,5	3,1
Pb	4,7	4,5	5,9
Si	40,9	22,1	31,4

Las muestras presentan una ligera tendencia a proyectarse como consecuencia de la salida repentina de vapores producida por el rápido calentamiento en el arco. Puesto que con la chimenea central formada en la carga por la varilla con que se comprime no se elimina del todo dicha tendencia, se ha estudiado la manera de hacerlo mediante los tres procedimientos siguientes:

1) Mantener los electrodos con su carga, colocados en un bloque de aluminio provisto de taladros de diámetro y profundidad adecuados, en un desecador hasta el momento de la excitación, con objeto de eliminar la humedad.

2) Hacer lo mismo en una estufa a 120°C.

3) Utilizar electrodos provistos de dos orificios de 1 mm de diámetro situados diametralmente opuestos en las paredes del cráter a 4,5 mm de su extremo superior (5) (6).

Con el primer procedimiento no se han obtenido resultados positivos, mientras que con el segundo, si bien desaparecen prácticamente las proyecciones, tienen lugar pérdidas de B, Mo y Si, según se indica en la tabla 6. Además, se ha comprobado que el propio bifluoruro amónico se volatiliza paulatinamente a aquella temperatura hasta desaparecer en su totalidad después de varias horas. El tercer procedimiento proporciona excelentes resultados, haciendo desaparecer completamente las proyecciones y dando lugar, al mismo tiempo, a un aumento de la precisión de las determinaciones, como se deduce de los valores de las desviaciones típicas relativas obtenidos excitando 20 veces una muestra e indicados en la tabla 7.

TABLA 6

Análisis de una muestra de bifluoruro amónico antes y después de secarla en estufa a 120°C durante 2 horas.

<u>Elemento</u>	<u>Concentración, ppm</u>	
	<u>Sin estufa</u>	<u>Con estufa</u>
B	25	15
Mo	7	4
Si	840	520

TABLA 7

PreCISIONES

<u>Elemento</u>	<u>Concentración, ppm</u>	<u>Desviación típica relativa, %</u>	
		<u>Electrodos con taladros laterales</u>	<u>Electrodos sin taladros laterales</u>
Al	50	+ 18,5	+ 34,6
B	10	+ 19,6	+ 40,9
Cr	50	+ 28,5	+ 33,9
Cu	20	+ 16,9	+ 34,8
Fe	100	+ 19,0	+ 24,0
Mn	20	+ 16,8	+ 32,1
Mo	10	+ 12,7	+ 26,5
Ni	50	+ 12,6	+ 26,4
Pb	100	+ 22,3	+ 59,9
Si	100	+ 15,3	+ 21,8

3.3 Obtención de las curvas de trabajo.

En la tabla 8 se resumen las condiciones experimentales utilizadas para la excitación, registro y evaluación de los espectros. En las figuras 1, 2 y 3 se representan las curvas de trabajo obtenidas representando el logaritmo de las relaciones de intensidades entre la línea del elemento y la línea de Zn empleada como patrón interno, o el logaritmo de la intensidad de línea del elemento, según el caso, frente al logaritmo de la concentración. En la tabla 9 se indican las líneas utilizadas, las porciones de filtro empleadas y los intervalos de concentraciones. Para todos los elementos, con excepción de Cr y Mo, el límite inferior de concentración viene impuesto por su contenido en el blanco de biftuoruro amónico, que se ha deducido mediante empleo del método de adición.

TABLA 8

Condiciones operatorias

Iluminación del espectrógrafo:

Imagen sobre la lente colimadora, mediante una lente esférica de cuarzo de 30,2 cm de distancia focal colocada a 2 cm de la rendija, siendo la distancia entre ésta y los electrodos de 38 cms.

Rendija:

2 mm de longitud y 26 micras de anchura.

Zona espectral:

2.450-3.500 Å.

Placas:

Eastman Kodak S.A. nº 1

TABLA 8 (Continuación)

Excitación:	Arco de corriente continua de 10 A de intensidad.
Tiempo de exposición:	20 segundos para B y Si, y 60 segundos para los restantes elementos.
Electrodos:	Grafito. Contraelectrodo (cátodo) de 3,05 mm de diámetro. Conjunto de dos piezas como ánodo: la que contiene el cráter de 6,15 mm de diámetro y 16 mm de longitud. Cráter de 4 mm de diámetro y 8 mm de profundidad con taladros laterales.
Distancia entre electrodos:	4 mm
Cantidad de muestra:	40 mg (1 parte muestra: 1 parte ZnO Johnson Matthey), comprimidos y perforados con varilla de acero inoxidable.
Filtro:	Dos escalones, de 10-100% de transmisión.
Revelado:	Revelador Kodak D 19b, 4 minutos a 21°C.
Baño de paro:	Solución de ácido acético al 2%.
Fijado:	Fijador Kodak F-5, 4 minutos a 21°C.
Lavado:	Agua corriente durante 20 minutos.
Secado:	Aire caliente.
Calibrado de la emulsión:	Método de las dos líneas (7); arco de corriente continua de 5 A entre electrodos de hierro. Empleo de la función de Seidel.
Fotometría:	Corrección de fondo en todos los casos. Empleo del Zn como patrón interno, salvo para B y Si.

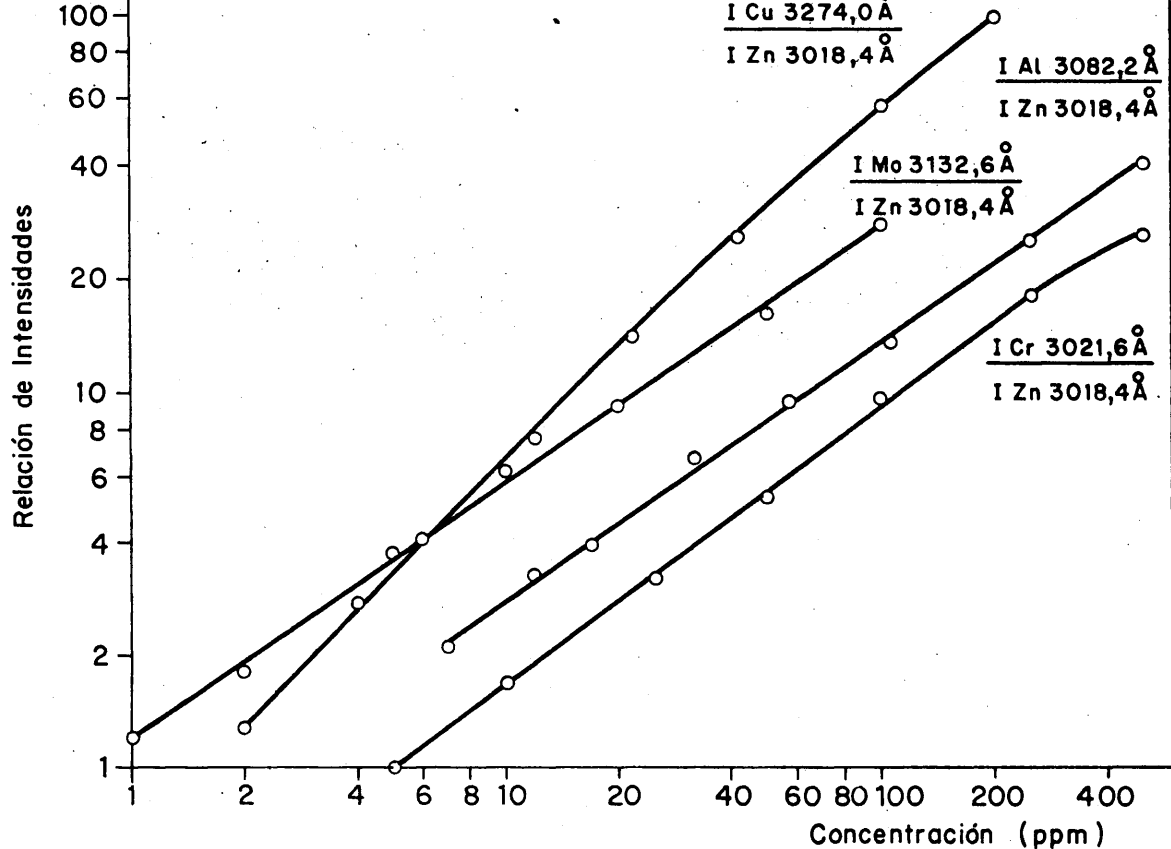


FIG.1.—CURVAS DE TRABAJO DE LOS ELEMENTOS Al, Cr, Cu Y Mo.

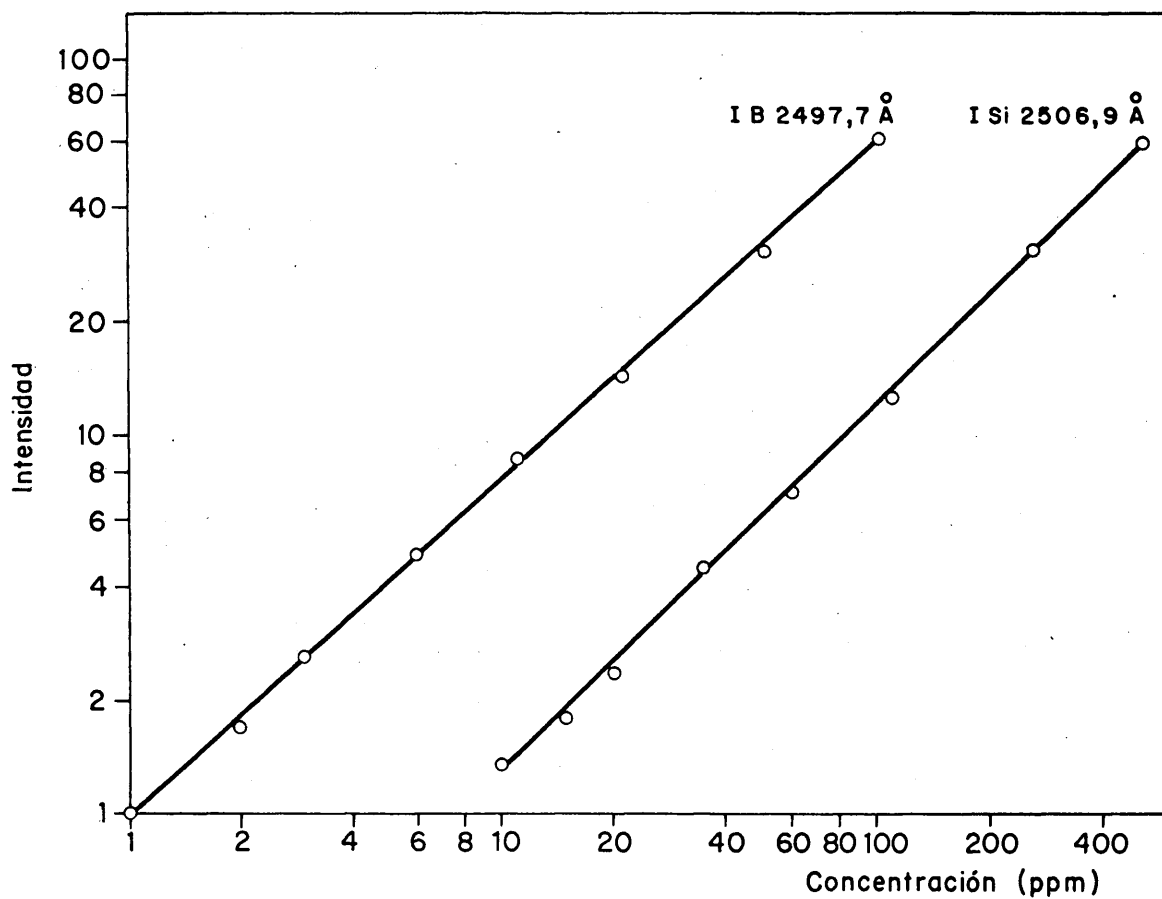


FIG.2.—CURVAS DE TRABAJO DE LOS ELEMENTOS B Y Si.

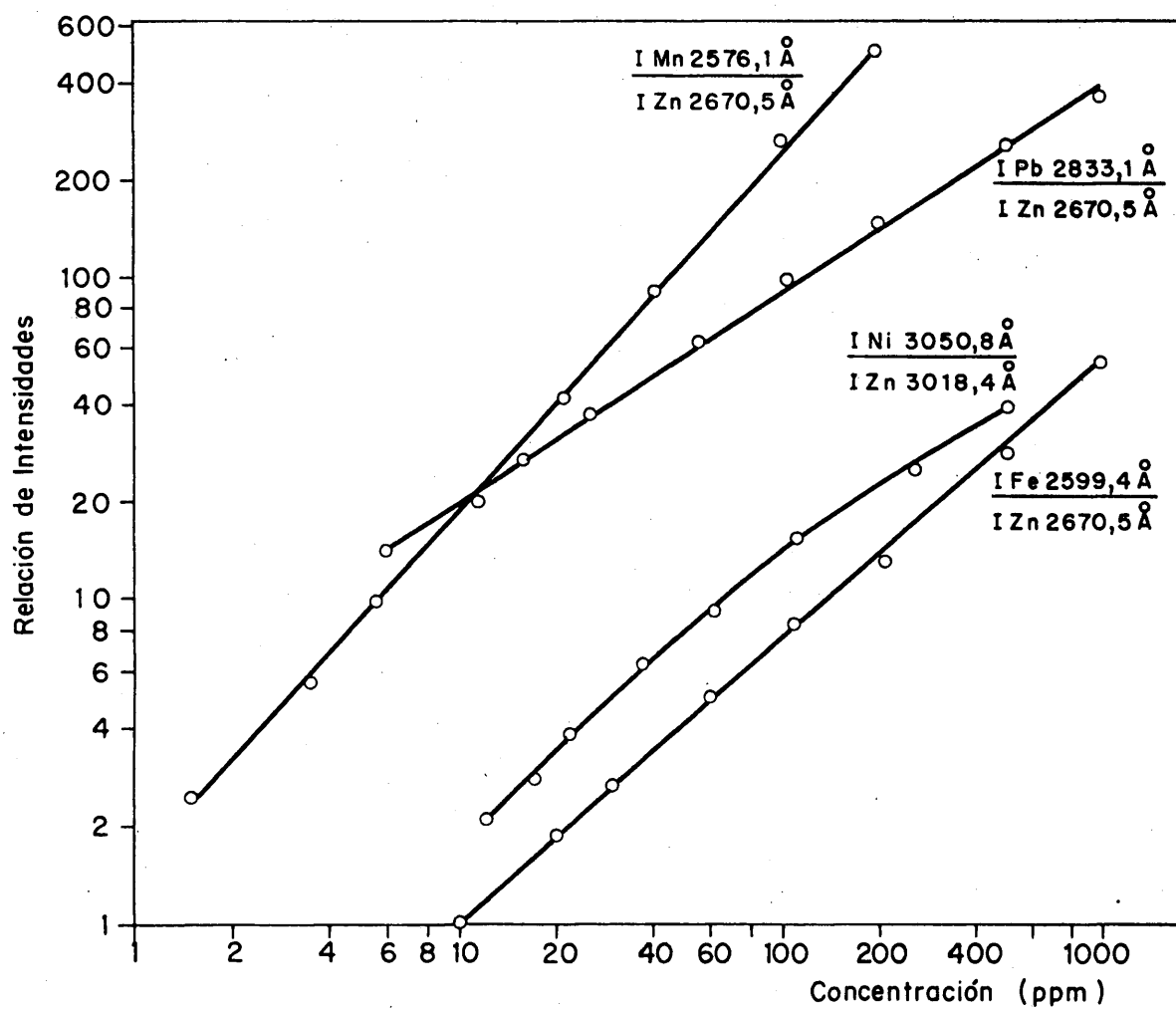


FIG.3.—CURVAS DE TRABAJO DE LOS ELEMENTOS Fe, Mn, Ni Y Pb.

TABLA 9

Líneas utilizadas e intervalos de concentración

Elemento	<u>Línea analítica</u>		<u>Línea patrón interno.</u>		Intervalo de concentración, p.p.m.
	λ	Transmisión, filtro, %	λ	Transmisión, filtro, %	
Al	3082,2	100	3018,4	10	7 - 500
B	2497,7	100	-	-	1 - 100
Cr	3021,6	100	3018,4	10	5 - 500
Cu	3274,0	100	3018,4	10	2 - 200
Fe	2599,4	100	2670,5	100	10 - 1000
Mn	2576,1	100	2670,5	100	1,5 - 200
Mo	3132,6	100	3018,4	10	1 - 100
Ni	3050,8	100	3018,4	10	12 - 500
Pb	2833,1	100	2670,5	100	6 - 1000
Si	2506,9	100	-	-	10 - 500

4. PROCESOS DE VOLATILIZACION Y EXCITACION.

4.1 Introducción.

Al obtener las curvas de volatilización-excitación correspondiente a las diferentes impurezas en el bifluoruro amónico, con el fin de deducir los tiempos de exposición más adecuados para el desarrollo del método analítico, se puso de manifiesto que al variar la matriz diluyente se producían cambios, en ocasiones de considerable importancia, en la forma de dichas curvas y en los valores de las intensidades de línea. En vista de ello, se pensó en llevar a cabo un estudio que tratara de explicar las causas de dichas variaciones, estudio que se describe en esta parte de la memoria. Nos hemos limitado a considerar el empleo de electrodos de grafito con cráter de 4 mm de diámetro y 8 mm de profundidad y de la relación de concentraciones entre muestra y matriz de 1:1, habida cuenta de que en estas condiciones se han obtenido los mejores resultados con vistas a las aplicaciones analíticas.

Puesto que el bifluoruro amónico es un compuesto muy peculiar, debido a su carácter fluorurante, pudiendo actuar como tal tanto sobre las impurezas como sobre la matriz adicionada, para poder disponer como elemento de comparación de otra sal amónica carente de dicha propiedad, se escogió el sulfato amónico, con cuya base se ha realizado un estudio paralelo. También

se consideraron otros compuestos amónicos, tales como el cloruro o el nitrato, pero hubo que desecharlos después de los primeros ensayos, debido a que la carga del cráter se proyecta violentamente en su totalidad al hacer saltar la descarga de arco, a pesar de mezclar las muestras con cada una de las matrices diluyentes.

Como es sabido, la intensidad de una línea espectral de un elemento presente en una muestra viene determinada fundamentalmente por las tres fases siguientes: 1) volatilización de dicho elemento, en forma de un compuesto determinado, desde el cráter del electrodo en el que se coloca la muestra, 2) transporte de los vapores desde el cráter hasta la zona del arco, y 3) excitación en el arco.

En la primera de las tres fases indicadas pueden influir de manera decisiva los procesos físico-químicos que tienen lugar en el cráter. De aquí el gran interés que presenta el conocimiento de dichos procesos, por lo que han sido objeto de estudio por diferentes investigadores (8 - 25), que han puesto de manifiesto que tanto las reacciones termoquímicas (oxidación, reducción, halogenación, sulfuración, formación de carburos, etc.) como los fenómenos físicos que se producen en el electrodo desempeñan un papel fundamental en el mecanismo de la evaporación, favoreciéndola o retardándola según el caso.

Cuando la muestra se consume hasta su total agotamiento, siempre que las condiciones de excitación se mantengan constantes, no cabría esperar que las reacciones termoquímicas tuvieran influencia alguna sobre las intensidades de línea. Sin embargo, la combustión total de la muestra no significa necesariamente que todos los átomos pasen a la zona de excitación en el arco, ya que existen otras diferentes posibilidades. De acuerdo con Boumans y Maessen (26, 27) caben cuatro posibilidades en cuanto a la manera en que el elemento o un compuesto del mismo abandone el cráter del electrodo: 1) paso hacia la zona de excitación a través de la boca del cráter, 2) salida a través de dicha boca, pero sin pasar a la zona de excitación, 3) difusión a través de las paredes del electrodo y 4) difusión por el fondo del cráter. Por otra parte, puede ocurrir que el elemento en cuestión llegue a la zona de excitación en estado de atomización total o que se atomice inmediatamente después de penetrar en ella, o bien que permanezca en estado combinado en forma de moléculas estables o de agregados sólidos.

La distribución de las partículas del elemento considerado entre estos caminos posibles depende en gran manera de los procesos químicos y físicos que tienen lugar en el cráter y de las condiciones operativas del arco. De aquí la influencia de dichos procesos sobre la concentración del elemento en la zona de excitación y, en definitiva, sobre las intensidades de línea. Para expresar numéricamente este efecto se

ha introducido el concepto de eficiencia de transporte (27, 28), que vamos a definir.

Consideremos un elemento de volumen de un gas parcialmente ionizado en equilibrio termodinámico. La ecuación de Boltzmann indica el número de partículas, n_k , de un mismo elemento y en el mismo estado de ionización que ocupan el nivel energético k :

$$n_k = n_p \frac{g_k}{Z} e^{-E_k/KT}$$

siendo

n_p = número total de partículas del mismo elemento y en el mismo estado de ionización que ocupan todos los niveles energéticos posibles.

g_k = peso estadístico del nivel k .

E_k = energía de excitación del nivel k , expresada en ergios.

K = constante de Boltzmann, expresada en $\text{erg}^\circ\text{K}^{-1}$.

T = temperatura absoluta, expresada en $^\circ\text{K}$.

Z = función de partición correspondiente a la especie de partícula considerada, que viene definida como

$$Z = \sum_{m=0}^{m=j} g_m e^{-E_m/KT}$$

La intensidad, $I_{k,j}$, de una línea de emisión correspondiente a la transición del nivel energético k a un nivel inferior j , expresada en erg. seg^{-1} , viene dada por:

$$I_{k,j} = n_k A_{k,j} h c / \lambda_{k,j}$$

siendo

$A_{k,j}$ = probabilidad de transición desde el estado de energía E_k al de energía E_j . Este valor es una constante, dada por las tablas y expresada en seg^{-1} .

h = constante de Planck expresada en ergios.seg .

c = velocidad de la luz, en cm seg^{-1} .

$\lambda_{k,j}$ = longitud de onda de la radiación emitida, expresada en cm .

Introduciendo la ecuación de Boltzmann en la expresión de la intensidad, se obtiene:

$$I_{k,j} = \frac{n_p g_k A_{k,j} h c}{Z \lambda_{k,j}} e^{-E_k/K T} \quad (1)$$

El valor n_p que figura en la ecuación anterior es el número de partículas que dan lugar a la

emisión de la línea $\lambda_{k,j}$. Si no se tiene en cuenta el número de moléculas sin disociar y el número de átomos ionizados dos o más veces, el número total de partículas del elemento, n , valdrá:

$$n = n_a + n_i$$

siendo n_a el número de átomos neutros y n_i el de iones simples.

Definiendo el grado de ionización, α , como

$$\alpha = n_i/n$$

se tendrá

$$n_a = (1 - \alpha) n$$

$$n_i = \alpha \cdot n$$

Así pues, para una línea de átomo neutro:

$$I_{k,j} = (1 - \alpha) n \frac{g_k A_{k,j} hc}{Z \lambda_{k,j}} e^{-E_k/KT} \quad (2)$$

y para una línea de ión:

$$I_{k,j} = \alpha n \frac{g_k A_{k,j} hc}{Z \lambda_{k,j}} e^{-E_k/KT} \quad (3)$$

El grado de ionización depende del potencial de ionización del elemento, de la temperatura y del número total de electrones existentes en el volumen gaseoso. A medida que disminuya la temperatura, disminuirá el grado de ionización, por lo que la intensidad de la línea aumentará o disminuirá, según este concepto, para una línea de átomo o de ión, respectivamente. Ahora bien, puesto que al disminuir la temperatura disminuye la población del estado excitado, por debajo de cierto límite la intensidad de la línea de un átomo neutro disminuirá.

Supongamos que en el cráter del electrodo existen N átomos de un elemento dado. Al abandonar dicho cráter, solo una fracción de los mismos, que incluye moléculas, átomos libres e iones libres, quedará realmente disponible en la región de la descarga para su excitación, perdiéndose el resto por abandonar el cráter por caminos no útiles o por atravesar la región de excitación en forma de partículas sólidas o en estado combinado.

Si llamamos Q al número de partículas libres que penetran en la zona de excitación por unidad de tiempo (seg^{-1}), se define la eficiencia de transporte, ϵ , como:

$$\epsilon = \frac{1}{N} \int_0^t Q \, dt$$

siendo t el tiempo de excitación.

Para poder conocer ξ mediante procedimientos espectrográficos, es necesario conocer Q . Para ello, si se admite que la distribución radial de partículas en el plasma es aproximadamente uniforme, puede utilizarse la siguiente expresión:

$$Q = n\psi$$

siendo n , en este caso, la concentración de partículas del elemento por unidad de volumen del plasma (cm^{-3}), y ψ un parámetro de transporte, que representa la velocidad de flujo de dichas partículas ($\text{cm}^3 \text{seg}^{-1}$).

De Galan (29, 30) ha deducido que en un arco de corriente continua de 10 amperios con excitación anódica:

$$\psi = 300 \cdot 10^{\alpha}$$

siendo α el grado de ionización del elemento. Aunque el factor de proporcionalidad no se conoce con exactitud, siendo dudoso el valor 300, puede admitirse la proporcionalidad entre ψ y 10^{α} al determinar variaciones relativas de la eficiencia. La relación existente entre n y α puede comprenderse cualitativamente del siguiente modo: en el arco la migración por acción del campo eléctrico constituye la contribución principal al transporte axial de elementos ionizados. Por lo tanto, al aumentar α aumentará la velocidad de transporte, con lo que la concentración n será menor.

Los valores numéricos de la eficiencia pueden hallarse a partir de espectros parciales sucesivos obtenidos mediante la técnica de la placa móvil, utilizando la fórmula aproximada siguiente:

$$\epsilon = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{i=m} Q_i \Delta t_i \quad (4)$$

siendo Q_i la velocidad de entrada de partículas en la zona de excitación durante el periodo i , Δt_i el tiempo de exposición parcial y m el número de periodos considerado.

En la práctica resulta mejor el empleo de eficiencias relativas, ϵ_{rel} , en lugar de eficiencias absolutas. Vienen definidas como

$$\epsilon_{rel} = \frac{\epsilon}{\epsilon_{ref}}$$

siendo ϵ la eficiencia absoluta del elemento en las condiciones consideradas y ϵ_{ref} la eficiencia del mismo elemento en otras condiciones que se toman como de referencia. De esa manera se anulan entre sí una serie de factores y coeficientes que sería necesario conocer caso de operarse con eficiencias absolutas.

Con el fin de poder aplicar las fórmulas anteriores al cálculo de las eficiencias de transporte relativas de cada una de las impurezas al diluir las muestras de bifluoruro amónico con las diferentes matrices, hay que conocer en cada caso los valores de la temperatura del plasma y del grado de ionización de los componentes del mismo en función del tiempo de excitación. De esa forma, una vez medidadas las intensidades de línea del elemento en espectros obtenidos mediante la técnica de la placa móvil, pueden conocerse los valores de n y de ψ y, por tanto, los de $Q_i \Delta t_i$, con lo que, hallado el valor de N , se deducirán los valores de las eficiencias de transporte. Hemos considerado como valor de N el del número de átomos del elemento que han abandonado el cráter del electrodo hacia su extremo abierto, es decir, la diferencia entre los átomos presentes inicialmente en el electrodo y la suma de los difundidos por las paredes y fondo del cráter y de los remanentes en el residuo final después del tiempo de exposición considerado.

Se ha determinado, por otra parte, la velocidad de volatilización de la carga del electrodo tanto para el bifluoruro como para el sulfato amónico al mezclar las muestras con cada una de las matrices. Por último, mediante difracción de rayos X, se han identificado los productos de reacción en el cráter correspondientes tanto a las impurezas como a las matrices.

4.2 Medida de la temperatura.

Se han descrito en la literatura diferentes procedimientos para la medida de la temperatura de un plasma (13, 31-36), cada uno de los cuales proporciona unicamente información acerca de un tipo dado de temperatura, tal como la temperatura del gas, que corresponde a la energía cinética de los átomos neutros y que se deduce de los ensanchamientos debidos al efecto Doppler y a la presión, la temperatura electrónica, correspondiente a la energía cinética de los electrones, y la de excitación o de ionización, que reflejan el reparto de los niveles de excitación. Si el plasma contiene, además, moléculas, hay que tener en cuenta, además, la temperatura de rotación y la de vibración.

En el campo espectroquímico el procedimiento más popular de medida de temperaturas es el basado en la medida de las intensidades relativas de líneas espectrales correspondientes a probabilidades de transición relativas conocidas (método de Ornstein). Dicho procedimiento se aplica solamente a plasmas en que existe un equilibrio térmico local, es decir, en los que todos sus componentes (átomos, moléculas, iones y electrones) se encuentran en equilibrio entre sí y con relación al medio que los rodea, y, por tanto, los diferentes tipos de temperatura indicados son iguales. En este caso se supone que el efecto del campo eléctrico sobre las energías cinéticas de las partículas

resulta despreciable frente al efecto debido a la temperatura, y que se cumple la ley de distribución de los niveles energéticos de Boltzmann. Como dice Boumans (13), en estas condiciones la corriente eléctrica calienta el gas de la columna del arco y la temperatura elevada que resulta condiciona la disociación, la ionización y la excitación de las especies químicas. Cuando se trata de un arco entre electrodos de grafito en el aire y a la presión atmosférica, puede suponerse con bastante aproximación que se dan dichos supuestos. Ello implica para los electrones un reparto tipo Maxwell de las energías a la temperatura considerada, para el estado de ionización un equilibrio que obedece a la ecuación de Saha a la misma temperatura, y para los niveles excitados una distribución tipo Boltzmann también a dicha temperatura.

Aplicando la ecuación (1) a un grupo de líneas espectrales emitidas por una misma especie (molécula, átomo o ión) de un elemento químico dado, n_p/Z será constante para todas ellas, de forma que si se representa $I_n(I_{k,j} \lambda_{k,j}/g_k A_{k,j})$ frente a E_k , se obtendrá una recta cuya pendiente es proporcional a $1/T$. Este procedimiento permite la medida de temperaturas con una precisión elevada utilizando un solo espectro. Presenta, además, la ventaja de que cierto tipo de errores, como los debidos al fenómeno de la autoabsorción o a que no se cumpla rigurosamente la ley de dis

tribución de Boltzmann, se ponen de manifiesto con suma facilidad, puesto que dan lugar a una curvatura de la recta obtenida. Sin embargo, tiene el inconveniente de que requiere una gran cantidad de tiempo, entre otras razones debido a que hay que determinar las intensidades relativas verdaderas de líneas espectrales que tienen energía de excitación muy distinta, lo que implica, por lo general, que abarquen un intervalo amplio de longitudes de onda. Ello obliga a obtener la curva de sensibilidad espectral de la emulsión.

Esta labor se reduce considerablemente si se utilizan únicamente dos puntos, situados preferentemente en los extremos de la recta en cuestión. Este procedimiento se conoce con el nombre del de las dos líneas, puesto que determina la temperatura a partir de la relación de intensidades entre dos líneas. Aplicando la ecuación (1) a un par de ellas 1 y 2, correspondientes a una misma especie de partícula emisora, con niveles energéticos, E_1 y E_2 , diferentes, se tendrá:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\lambda_2 g_1 A_1}{\lambda_1 g_2 A_2} e^{\frac{-(E_1 - E_2)}{KT}}$$

sustituyendo valores, resultará:

$$T = \frac{5040 (V_1 - V_2)}{\log g_1 A_1 / g_2 A_2 - \log \lambda_1 / \lambda_2 - \log I_1 / I_2}$$

siendo V_1 y V_2 los potenciales de excitación de las líneas en eV.

Para conseguir por este procedimiento un elevado grado de precisión y de exactitud en la me di da de la temperatura, se han de cumplir las siguien tes condiciones:

1) La especie termométrica ha de ser un ele men to de potencial de ionización elevado. Ello se debe, entre otras razones, a la necesidad de evitar una disminución de temperatura al añadirla a la mues tra.

2) Ha de tratarse de un elemento de volati- li dad intermedia, si se desea evaporarlo sin dificul tad en condiciones muy variadas.

3) La diferencia de los potenciales de exci tación de las dos líneas, $V_1 - V_2$, ha de ser grande, ya que el error relativo de la medida de temperatura viene dado como

$$\frac{\Delta T}{T} = K \frac{T}{V_1 - V_2} \frac{\Delta r}{r}$$

siendo Δr el error en la medida de la relación r de las intensidades o de las probabilidades de transición. Cuanto mayor sea $V_1 - V_2$ tanto menos afectará $\Delta r/r$ a $\Delta T/T$. En la mayoría de los casos, cuando $V_1 - V_2$ es grande la relación I_1/I_2 es muy pequeña, por lo que la determinación de dicha relación está sujeta a errores importantes.

4) Con el fin de que sea compatible un valor grande de $V_1 - V_2$ con una precisión elevada en la determinación de I_1/I_2 , la relación $g_1 A_1/g_2 A_2$ ha de ser también grande, de forma que se eviten valores extremos de I_1/I_2 .

5) Las longitudes de onda de ambas líneas no han de diferir demasiado, pues así por una parte se evita un calibrado engorroso de la emulsión y por otra mejora la precisión.

6) Las probabilidades de transición de las líneas han de conocerse con exactitud. Hay que seleccionar cuidadosamente los valores publicados, ya que las investigaciones llevadas a cabo por Corliss y Bozman, del National Bureau of Standard, (37-40) han puesto de manifiesto que existen diferencias importantes, lo que explica en parte las discrepancias entre los resultados de las medidas de temperatura dados a conocer en la literatura espectroquímica.

El elemento más utilizado como especie termométrica es el cinc, que posee un potencial de ionización elevado (9,39 eV). Presenta el inconveniente de que su volatilidad es más bien grande, por lo que hay que operar con cuidado, especialmente cuando se desean estudiar tiempos de excitación largos, ya que hay que evitar el empleo de concentraciones elevadas que darían lugar a fenómenos de autoabsorción. Los pares de líneas de uso más frecuente son Zn 3075,90-3072,06 y 3075,90-3282,33. También se han empleado como agentes termométricos, entre otros, cobre, hierro, magnesio y manganeso.

En nuestro caso, puesto que el óxido de cinc es una de las matrices adicionadas a estudiar, en concentración demasiado elevada para aprovecharla como especie termométrica, ensayamos, en un principio, los restantes elementos anteriormente indicados, pero con resultados poco satisfactorios. En vista de ello, ha habido que recurrir al cinc. Primeramente se operó con el par 3075,90-3072,06, el más utilizado debido a la elevada diferencia de potenciales de excitación (4,07 eV) y al valor semejante de longitudes de onda. Sin embargo, la gran diferencia de intensidades entre ambas líneas hace muy difícil evitar los extremos de la curva de calibrado de la emulsión, de forma que o bien la línea 3072,06 no resalta suficientemente del fondo o la 3075,90 está autoabsorbida. Por lo tanto,

sé ha preferido el empleo del par 3075,90-3282,33, con lo que, debido a que la relación entre los valores de g_A es casi cinco veces mayor que con el par anterior, la relación de intensidades es mucho más favorable. La diferencia de potenciales de excitación es también elevada (3,74 eV), por lo que la precisión obtenida en las medidas de temperatura es parecida a la correspondiente al par 3075,90-3072,06. La única desventaja que presenta es la diferencia de longitudes de onda, pero, con un cuidadoso calibrado de la emulsión, no se plantean serios problemas.

En este caso, la fórmula utilizada para el cálculo de la temperatura queda en la forma siguiente:

$$T = \frac{5040 (7,75 - 4,01)}{\log 1810 + \log \frac{3075,90}{3282,33} + \log \frac{I_{3075,90}}{I_{3282,33}}} =$$

$$= \frac{18850}{3,229 + \log \frac{I_{3075,90}}{I_{3282,33}}}$$

El valor de la relación de los valores g_A , 1810, ha sido tomado de los datos calculados por De Galan (27).

Se han impresionado espectros por el procedimiento de la placa móvil, con intervalos de 10 segundos hasta un total de un minuto. A las muestras de bifluoruro amónico, diluidas en la relación 1:1 con cada una de las cinco matrices consideradas, se le ha añadido ZnO en proporción variable (del 0,5 al 3% de elemento) según la matriz y el intervalo de tiempo, con el fin de obtener en cada caso líneas de intensidad suficiente y exentas de autoabsorción. En el caso del grafito, tratando de disminuir al máximo la posible influencia sobre la temperatura de la especie termométrica, dado que el potencial de ionización de ésta es menor que el del carbono (9,39 eV frente a 11,26), se ha operado con concentraciones menores de cinc (del 0,1 al 0,2 %), superponiendo los espectros por quintuplicado con objeto de incrementar las intensidades de línea. En todos los casos se ha comprobado que no existe autoabsorción, disminuyendo para ello la concentración del óxido de cinc, superponiendo espectros si es necesario, y mostrando que no se producen variaciones en las temperaturas medidas. Las condiciones de excitación y registro utilizadas (electrodo, cantidad de muestra, intensidad del arco, emulsión, etc.) son las mismas empleadas en el procedimiento analítico.

En el caso de la matriz ZnO, y por las razones anteriormente indicadas, ha habido que cambiar de especie termométrica. Tras una serie de ensayos,

se han obtenido buenos resultados con el empleo del vanadio, utilizando el par de líneas 2868,10-2859,97, cuya diferencia de potenciales de excitación es 1,86 eV. Puesto que la relación de valores de gA deducida de la bibliografía no es de garantía suficiente, la hemos calculado experimentalmente, utilizando para ello la mezcla entre el bifluoruro amónico y el MgO. A partir de las temperaturas medidas con el par de líneas de cinc y de las intensidades de las dos líneas de vanadio, obtenidas en tres experiencias distintas con diez determinaciones individuales en cada una de ellas, se ha deducido que

$$\frac{(gA)_{2868,10}}{(gA)_{2859,97}} = 21,8$$

Por lo tanto,

$$T = \frac{9374}{1,338 + \log \frac{I_{2859,97}}{I_{2868,10}}}$$

Las concentraciones de vanadio, añadido en forma de V_2O_5 , están comprendidas en el intervalo 0,1-0,4%, siendo necesaria, como en el caso del grafito, la superposición de espectros por quintuplicado para aumentar las intensidades de línea.

41-

De ese modo se han obtenido los valores de la temperatura del plasma que se indican en la tabla 10, siendo cada uno la media de 12 resultados. Con grafito se ha cubierto unicamente el intervalo 0-20 segundos, debido a la gran volatilidad del cinc en esas condiciones. Sin embargo, este intervalo resulta suficiente para los cálculos de eficiencias de transporte, puesto que con dicha matriz todas las impurezas consideradas se volatilizan totalmente antes de finalizar el período de tiempo indicado.

TABLA 10

Valores de la temperatura del plasma, en $^{\circ}\text{K}$, obtenida en función del tiempo con cada una de las matrices

	Intervalo de tiempo (seg)					
	<u>0-10</u>	<u>10-20</u>	<u>20-30</u>	<u>30-40</u>	<u>40-50</u>	<u>50-60</u>
Grafito	6350	6305	-	-	-	-
Ga_2O_3	6275	5770	5975	5840	5820	5870
GeO_2	6280	6470	6415	6510	6440	6440
MgO	6180	6070	6020	5850	5770	5810
ZnO	6360	6835	6850	6710	6535	6250

Hay que tener en cuenta que, dada la distribución radial de las temperaturas en el arco, a cada línea espectral le corresponderá una zona concéntrica, en un plano normal al eje, en la cual es emitida con

la máxima intensidad. Para las líneas de átomo ionizado dicha zona es siempre la porción central, mientras que para las de átomo neutro la situación de la misma depende de la temperatura en el eje del arco, del potencial de ionización del elemento y del potencial de excitación de la línea. Por consiguiente, cada especie termométrica proporcionará preferentemente información sobre la zona del arco cuya temperatura es la óptima para la emisión de las líneas consideradas. Fuera de esa zona la emisión será débil, de modo que las temperaturas influirán poco sobre el valor medio medido. Sin embargo, hemos comprobado que las temperaturas halladas con las especies utilizadas resultan apropiadas para el cálculo de las eficiencias de transporte, ya que sólo se producirían variaciones importantes para líneas de átomo neutro de baja energía de elementos de potencial de ionización muy pequeño (especialmente cuando las temperaturas son elevadas), lo que no ocurre en nuestro caso.

4.3 Medida del grado de ionización.

Para la determinación del grado de ionización, α , de un componente de un plasma, se utiliza la ecuación de Saha:

$$\frac{n_i n_e}{n_a} = \frac{(2 \pi m K T)^{3/2}}{h^3} \frac{2 Z_i}{Z_a} e^{-E_i/KT} \quad (5)$$

siendo:

n_i = concentración en el plasma de iones con una carga sencilla (cm^{-3}).

n_a = concentración en el plasma de átomos neutros (cm^{-3}).

n_e = concentración electrónica (cm^{-3}).

m = masa del electrón (gr).

K = constante de Boltzmann ($\text{erg. } ^\circ\text{K}^{-1}$).

h = constante de Planck (erg. seg.).

T = temperatura absoluta ($^\circ\text{K}$).

E_i = energía de ionización del átomo neutro (erg.).

Z_i = función de partición del ion.

Z_a = función de partición del átomo neutro.

La relación de funciones de partición, Z_i/Z_a , refleja la discrepancia entre la energía de ionización teórica (diferencia de energía entre los estados fundamentales del ion y del átomo) y la verdadera (diferencia de energía media entre las poblaciones iónica y atómica). En su lugar suele utilizarse en la práctica, cuando se opera en un intervalo moderado de temperaturas, un término de corrección del potencial de ionización, δ , quedando la ecuación en la forma siguiente:

$$\log \frac{n_i n_e}{n_a} = \frac{3}{2} \log T - \frac{5040}{T} (V_i + \delta) + 15,684$$

en donde las concentraciones vienen expresadas en cm^{-3} , el potencial de ionización, V_i , en voltios y la temperatura en $^{\circ}\text{K}$.

Teniendo en cuenta la definición del grado de ionización:

$$\alpha = \frac{n_i}{n_a + n_i}$$

se tendrá:

$$\frac{n_i}{n_a} = \frac{\alpha}{1 - \alpha}$$

Por consiguiente:

$$\log \frac{\alpha}{1 - \alpha} \quad n_e = \frac{3}{2} \log T - \frac{5040}{T} (V_i + \delta) + 15,684 \quad (6)$$

Para determinar α es necesario conocer T y n_e . La concentración electrónica, igual que la temperatura, puede hallarse por varios procedimientos. El más utilizado en análisis espectroquímico es el basado en la medida de la relación de intensidades entre una línea de ion (I^+) y una de átomo neutro (I) de un elemento; se trata de un método indirecto, puesto que requiere una medida simultánea de la temperatura.

Aplicando las ecuaciones de Boltzmann (1) y de Saha (5), se deduce que:

$$\log n_e = - \log \frac{I^+}{I} + \log \frac{(\nu g A)^+}{(\nu g A)} - \frac{5040}{T} (V_i + V^+ - V) + \\ + \frac{3}{2} \log T + 15,684 \quad (7)$$

siendo V_i el potencial de ionización del elemento, V^+ el potencial de excitación de la línea de ión, y V el de la línea de átomo neutro.

Para obtener resultados satisfactorios en la determinación de la concentración electrónica, es necesario determinar la temperatura con buena precisión, puesto que los valores de n_e son muy sensibles a los errores de T . Así, por ejemplo, Boumans (31) indica que un error de 100°K en T a 5500°K da lugar a un error según un factor de 1,4 en el valor de n_e cuando se utiliza el par de líneas Mg II 2796-Mg I 2852.

Hemos utilizado como especie manométrica para determinar la concentración electrónica el hierro, empleando el par de líneas Fe II 2599,40-Fe I 2489,75. Del mismo modo que para la determinación de la temperatura, se han impresionado espectros sucesivos a intervalos de 10 segundos hasta un total de 60, por el procedimiento de la placa móvil, empleando las mismas condiciones de excitación y registro. Se ha operado con concentraciones de hierro, añadido en forma de Fe_2O_3 , variables, del 0,1 al 3% según la matriz y el intervalo de tiempo. En la tabla 11 se indican las relaciones de intensidades obtenidas, siendo cada valor la media de 15 determinaciones individuales.

TABLA 11

Relaciones de intensidades del par de líneas Fe II 2599,40-Fe I 2489,75 obtenidas en función del tiempo con cada una de las matrices.

	Intervalo de tiempo (seg)					
	<u>0-10</u>	<u>10-20</u>	<u>20-30</u>	<u>30-40</u>	<u>40-50</u>	<u>50-60</u>
Grafito	14,89	20,19	-	-	-	-
Ga ₂ O ₃	2,30	1,09	2,15	4,51	5,92	7,75
GeO ₂	5,52	5,75	13,21	15,41	15,82	16,97
MgO	7,67	10,44	8,61	7,46	6,93	6,07
ZnO	10,79	12,66	12,29	12,37	12,47	12,14

Aplicando la ecuación (7) a este caso se ha obtenido la expresión siguiente:

$$\begin{aligned}
 \log n_e &= - \log \frac{I_{\text{Fe II}} 2599,40}{I_{\text{Fe I}} 2489,75} + \log \frac{2489,75 \cdot 124 \cdot 10^8}{2599,40 \cdot 28 \cdot 10^8} - \\
 &\quad - \frac{5040}{T} (7,87 + 4,77 - 5,10) + \frac{3}{2} \log T + 15,684 = \\
 &= - \log \frac{I_{\text{Fe II}} 2599,40}{I_{\text{Fe I}} 2489,75} - \frac{38002}{T} + \frac{3}{2} \log T + 16,312
 \end{aligned}$$

Los valores de gA se han tomado de las tablas de C.H. Corliss y W.R. Bozman (39).

Mediante la fórmula anterior se han deducido los valores de la concentración electrónica que se indican en la tabla 12.

TABLA 12

Valores de la concentración electrónica, en electrones. $\text{cm}^{-3} \cdot 10^{15}$, en función del tiempo con cada una de las matrices.

	Intervalo de tiempo (seg)					
	<u>0-10</u>	<u>10-20</u>	<u>20-30</u>	<u>30-40</u>	<u>40-50</u>	<u>50-60</u>
Grafito	0,74	0,49	-	-	-	-
Ga_2O_3	3,97	2,19	1,96	0,65	0,46	0,41
GeO_2	1,68	2,53	0,97	1,04	0,86	0,80
MgO	0,94	0,52	0,55	0,40	0,34	0,44
ZnO	1,04	2,57	2,73	2,02	1,36	0,71

Una vez conocida la temperatura y la concentración electrónica del arco en función del tiempo con cada una de las matrices, se han determinado los valores del grado de ionización para cada uno de los elementos considerados en este estudio. Se ha utilizado para ello la fórmula (6). Los valores del término de corrección, δ , se han deducido de los datos publicados por Boumans (41) y vienen indicados, juntamente con los potenciales de ionización correspondientes, en la tabla 13. Por último, en las tablas 14 a 23 aparecen los valores de los grados de ionización.

TABLA 13

Potenciales de ionización (V_i) y términos de corrección (δ), en eV, para los diferentes elementos.

	<u>V_i</u>	<u>δ</u>
Al	5,98	0,92
B	8,30	0,93
Cr	6,76	0,21
Cu	7,72	0,46
Fe	7,87	-0,21
Mn	7,43	-0,11
Mo	7,10	0,08
Ni	7,63	0,50
Pb	7,41	-0,06
Si	8,15	0,29

TABLA 14

Grado de ionización del aluminio en función del tiempo con cada una de las matrices.

	Intervalo de tiempo (seg)					
	<u>0-10</u>	<u>10-20</u>	<u>20-30</u>	<u>30-40</u>	<u>40-50</u>	<u>50-60</u>
Grafito	0,92	0,94	-	-	-	-
Ga ₂ O ₃	0,64	0,48	0,63	0,79	0,83	0,86
GeO ₂	0,81	0,81	0,91	0,92	0,92	0,93
MgO	0,86	0,89	0,87	0,86	0,85	0,83
ZnO	0,89	0,90	0,89	0,90	0,90	0,90

TABLA 15

Grado de ionización del boro en función del tiempo con cada una de las matrices.

	Intervalo de tiempo (seg)					
	<u>0-10</u>	<u>10-20</u>	<u>20-30</u>	<u>30-40</u>	<u>40-50</u>	<u>50-60</u>
Grafito	0,14	0,17	-	-	-	-
Ga ₂ O ₃	0,02	0,01	0,02	0,04	0,05	0,06
GeO ₂	0,05	0,06	0,13	0,15	0,15	0,16
MgO	0,07	0,09	0,07	0,06	0,05	0,05
ZnO	0,10	0,14	0,14	0,13	0,13	0,11

TABLA 16

Grado de ionización del cobre en función del tiempo con cada una de las matrices.

	Intervalo de tiempo (seg)					
	<u>0-10</u>	<u>10-20</u>	<u>20-30</u>	<u>30-40</u>	<u>40-50</u>	<u>50-60</u>
Grafito	0,52	0,59	-	-	-	-
Ga_2O_3	0,14	0,07	0,13	0,23	0,28	0,34
GeO_2	0,28	0,30	0,49	0,53	0,54	0,55
MgO	0,35	0,42	0,37	0,33	0,31	0,28
ZnO	0,44	0,50	0,49	0,49	0,48	0,46

TABLA 17

Grado de ionización del cromo en función del tiempo con cada una de las matrices.

	Intervalo de tiempo (seg)					
	<u>0-10</u>	<u>10-20</u>	<u>20-30</u>	<u>30-40</u>	<u>40-50</u>	<u>50-60</u>
Grafito	0,91	0,93	-	-	-	-
Ga_2O_3	0,61	0,44	0,60	0,76	0,81	0,85
GeO_2	0,79	0,79	0,90	0,91	0,91	0,92
MgO	0,84	0,88	0,86	0,84	0,83	0,81
ZnO	0,88	0,89	0,88	0,89	0,89	0,89

TABLA 18

Grado de ionización del hierro en función del tiempo con cada una de las matrices.

	Intervalo de tiempo (seg)					
	<u>0-10</u>	<u>10-20</u>	<u>20-30</u>	<u>30-40</u>	<u>40-50</u>	<u>50-60</u>
Grafito	0,74	0,79	-	-	-	-
Ga ₂ O ₃	0,30	0,17	0,28	0,45	0,52	0,59
GeO ₂	0,51	0,52	0,71	0,74	0,75	0,76
MgO	0,59	0,66	0,61	0,58	0,56	0,53
ZnO	0,67	0,71	0,70	0,70	0,70	0,69

TABLA 19

Grado de ionización del manganeso en función del tiempo con cada una de las matrices.

	Intervalo de tiempo (seg)					
	<u>0-10</u>	<u>10-20</u>	<u>20-30</u>	<u>30-40</u>	<u>40-50</u>	<u>50-60</u>
Grafito	0,84	0,88	-	-	-	-
Ga ₂ O ₃	0,45	0,28	0,43	0,62	0,68	0,74
GeO ₂	0,66	0,66	0,82	0,84	0,85	0,85
MgO	0,73	0,79	0,75	0,73	0,71	0,69
ZnO	0,80	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81

TABLA 20

Grado de ionización del molibdeno en función del tiempo con cada una de las matrices.

	Intervalo de tiempo (seg)					
	<u>0-10</u>	<u>10-20</u>	<u>20-30</u>	<u>30-40</u>	<u>40-50</u>	<u>50-60</u>
Grafito	0,87	0,90	-	-	-	-
Ga ₂ O ₃	0,51	0,34	0,50	0,68	0,74	0,79
GeO ₂	0,71	0,72	0,85	0,87	0,88	0,88
MgO	0,78	0,83	0,80	0,78	0,77	0,74
ZnO	0,83	0,84	0,84	0,84	0,85	0,85

TABLA 21

Grado de ionización del níquel en función del tiempo con cada una de las matrices.

	Intervalo de tiempo (seg.)					
	<u>0-10</u>	<u>10-20</u>	<u>20-30</u>	<u>30-40</u>	<u>40-50</u>	<u>50-60</u>
Grafito	0,54	0,61	-	-	-	-
Ga ₂ O ₃	0,15	0,07	0,14	0,24	0,30	0,36
GeO ₂	0,30	0,32	0,51	0,55	0,56	0,58
MgO	0,37	0,44	0,39	0,35	0,33	0,30
ZnO	0,46	0,52	0,51	0,51	0,50	0,48

TABLA 22

Grado de ionización del plomo en función del tiempo con cada una de las matrices.

	Intervalo de tiempo (seg.)					
	<u>0-10</u>	<u>10-20</u>	<u>20-30</u>	<u>30-40</u>	<u>40-50</u>	<u>50-60</u>
Grafito	0,81	0,87	-	-	-	-
Ga ₂ O ₃	0,43	0,27	0,42	0,60	0,67	0,72
GeO ₂	0,64	0,65	0,81	0,83	0,84	0,85
MgO	0,72	0,78	0,74	0,72	0,70	0,67
ZnO	0,78	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80

TABLA 23

Grado de ionización del silicio en función del tiempo con cada una de las matrices

	Intervalo de tiempo (seg.)					
	<u>0-10</u>	<u>10-20</u>	<u>20-30</u>	<u>30-40</u>	<u>40-50</u>	<u>50-60</u>
Grafito	0,40	0,47	-	-	-	-
Ga ₂ O ₃	0,09	0,04	0,08	0,15	0,19	0,13
GeO ₂	0,20	0,21	0,38	0,42	0,42	0,44
MgO	0,25	0,30	0,26	0,22	0,21	0,33
ZnO	0,33	0,39	0,38	0,38	0,37	0,35

4.4 Estudio de la velocidad de volatilización.

Como es sabido, las velocidades de volatilización de los elementos que componen una muestra constituyen factores importantes en el análisis espectroquímico. Su conocimiento permite llevar a cabo balances de materiales y calcular las eficiencias de transporte.

La velocidad con que se volatiliza una muestra colocada en el cráter de un electrodo viene registrada por el volumen que ocupa y por los gradientes de temperatura. Cuanto más próxima se encuentre la muestra al extremo inferior del cráter tanto menor será la velocidad de volatilización. A medida que el electrodo se va desgastando con el tiempo de excitación por erosión física y química, la muestra se va acercando gradualmente al extremo superior del cráter, con lo que la velocidad de volatilización va aumentando paulatinamente según este concepto. Las reacciones químicas que tienen lugar entre los componentes de la muestra, y entre ellos, el material del electrodo y los constituyentes de la atmósfera, pueden dar lugar a cambios en la presión de vapor y en el calor de vaporización, así como en la conductividad térmica del electrodo, que vendrá afectada también por la penetración de partículas de la muestra en las paredes del cráter. Por todo ello, la velocidad de volatilización dependerá acusadamente del tiempo de excitación (42).

Con el fin de aportar datos que pueden ser de utilidad para el estudio del proceso de volatilización de las impurezas en el bifluoruro amónico, se ha juzgado interesante conocer como va disminuyendo la carga colocada en el cráter del electrodo al mezclar dicho compuesto con cada una de las matrices que se están considerando. Con fines comparativos se ha estudiado también el sulfato amónico. Dadas las características de volatilidad muy elevada de las sales amónicas, en un periodo muy breve de tiempo se volatilizará una buena parte del contenido del cráter, con lo que la carga remanente se situará en el fondo del mismo y la temperatura media de la muestra disminuirá. Las reacciones entre el anión de la sal amónica y la matriz adicionada influirán sobre dicho proceso. Sin embargo, también puede intervenir la naturaleza física del residuo; así, según se forme una masa esponjosa que ocupe buena parte del cráter o un glóbulo que vaya a parar al fondo del mismo, variará la temperatura media de la carga.

Para llevar a cabo el estudio de pérdida de peso con el tiempo de excitación, se trató en un principio de efectuar las pesadas sobre la misma pieza de grafito que contiene el cráter, realizando una corrección por las pérdidas de peso de dicha pieza mediante una experiencia adicional en ausencia de muestra. Sin embargo, no se obtuvieron de ese modo resultados satisfactorios, dado que el electrodo vacío se consu-

me mucho más rápidamente que cuando contiene la muestra. En vista de ello, se ha preferido pesar cada vez el residuo, después de desprenderlo del cráter con ayuda de un alambre, raspando con gran suavidad para recoger toda la muestra remanente y evitar que vaya acompañada de parte del grafito del electrodo.

Hay que hacer notar que para tiempos de excitación pequeños, una vez interrumpido el arco, continua el desprendimiento de vapores durante una pequeña fracción de tiempo, durante la cual y por inercia térmica, la temperatura de la carga sigue siendo suficiente para la volatilización de las sales amónicas. Por lo tanto, las pérdidas de peso medidas serán algo mayores que las reales.

En las tablas 24 y 25 se indican los resultados obtenidos, siendo cada valor el promedio de 15 medidas individuales. Además de los pesos del residuo y de las pérdidas de peso en cada intervalo, se indican los correspondientes valores de la variación media de peso por segundo. Se ha limitado el periodo de tiempo considerado a 30 segundos, porque durante él se volatiliza la mayor parte de la muestra. De dichas tablas se deduce que el peso de la carga queda reducido a la mitad en menos de 10 segundos, debido a la volatilización de la sal amónica; en general, en el bifluoruro amónico la muestra se pierde con una rapidez algo mayor que en el sulfato; la matriz con la que la pérdida de peso alcanza mayor proporción es el grafito

TABLA 24

Variación de la carga del electrodo en función del tiempo en el bifluoruro amónico con las diferentes matrices.

		Tiempo de excitación (seg)				
		0	5	10	20	30
Grafito	A	30	1,7	0,7	0,3	0,2
	B	-	28,3	29,3	29,7	29,8
	C	-	5,7	0,2	0,04	0,01
Ga_2O_3	A	45	24,9	9,8	5,0	1,9
	B	-	20,1	35,2	40,0	43,1
	C	-	4,0	3,0	0,5	0,3
GeO_2	A	40	14,8	4,5	2,4	2,4
	B	-	25,2	35,5	37,6	37,6
	C	-	5,0	2,1	0,2	0,0
MgO	A	35	16,7	13,0	11,8	10,9
	B	-	18,3	22,0	23,2	24,1
	C	-	3,7	0,7	0,1	0,1
ZnO	A	40	20,2	14,9	13,3	10,3
	B	-	19,8	25,1	26,7	29,7
	C	-	4,0	1,1	0,2	0,3

A = Peso del residuo (mg/electrodo)

B = Pérdida de peso (mg/electrodo)

C = Pérdida de peso por unidad de tiempo
(mg/electrodo . seg)

TABLA 25

Variación de la carga del electrodo en función del tiempo en el sulfato amónico con las diferentes matrices.

		Tiempo de excitación (seg)				
		0	5	10	20	30
Grafito	A	30	7,6	5,2	5,1	4,6
	B	-	22,4	24,8	24,9	25,4
	C	-	4,5	0,5	0,01	0,05
Ga ₂ O ₃	A	45	25,5	19,4	17,8	12,2
	B	-	19,5	25,6	27,2	32,8
	C	-	3,9	1,2	0,2	0,6
GeO ₂	A	40	19,4	11,7	11,1	11,0
	B	-	20,6	28,3	28,9	29,0
	C	-	4,1	1,5	0,06	0,01
MgO	A	35	16,1	13,7	11,7	10,8
	B	-	18,9	21,3	23,3	24,2
	C	-	3,8	0,5	0,2	0,09
ZnO	A	40	26,0	18,3	10,5	7,8
	B	-	14,0	21,7	29,5	32,2
	C	-	2,8	1,5	0,8	0,3

A = Peso del residuo (mg/electrodo)

B = Pérdida de peso (mg/electrodo)

C = Pérdida de peso por unidad de tiempo
(mg/electrodo . seg)

Como se ha indicado anteriormente, la naturaleza física que la muestra colocada en el cráter adquiere bajo la acción de la descarga de arco tiene una influencia decisiva sobre la temperatura media de aquella, lo que afecta tanto al proceso de volatilización de las impurezas como al de la propia matriz. Por ello es interesante observar en cada caso dicho aspecto físico.

En el caso del grafito, tanto con el bifluoruro como con el sulfato amónico, los residuos del cráter tienen aspecto pulverulento y se van reduciendo de volumen a tenor de la pérdida de peso.

El Ga_2O_3 da lugar con ambas sales amónicas a una masa aglomerada, pero poco densa y fácilmente desmenzable. Como con el sulfato el residuo es de mayor peso, ocupa también mayor volumen.

El GeO_2 da lugar a pequeñas perlas densas con ambas sales, que se sitúan en el fondo del cráter, siendo con el fluoruro de menor tamaño.

El MgO con bifluoruro amónico forma también un glóbulo muy duro de aproximadamente 2 mm de diámetro. En cambio, con sulfato amónico se convierte en un residuo esponjoso que ocupa buena parte del volumen del cráter.

El ZnO da origen a aglomerados blandos tanto con el bifluoruro como con el sulfato amónico. En el primer caso adquiere una coloración ligeramente amarilla, ocupando un volumen semejante que con el sulfato.

4.5 Curvas de volatilización-excitación de los constituyentes de las matrices.

Con el fin de poder establecer cierta correlación entre los procesos de volatilización-excitación de las diferentes impurezas y el comportamiento de cada una de las matrices adicionadas, se han obtenido las curvas de volatilización-excitación de los elementos metálicos constitutivos de dichas matrices tanto en el caso del bifluoruro como en el del sulfato amónico. Para ello se han mezclado en la relación 1:1 con la correspondiente sal amónica y se ha excitado en las condiciones descritas en los apartados anteriores, registrando los espectros por el procedimiento de la placa móvil en fracciones de tiempo de diez segundos.

En las figuras 4 y 5 se representan las curvas obtenidas, utilizando para ello las líneas Ga 2624,8 Å, Ge 2589,2 Å, Mg 2928,8 Å y Zn 3018,4 Å. Obviamente, no ha podido obtenerse la curva correspondiente al carbono cuando se opera con grafito, puesto que se trata del constituyente de los propios electrodos. De dichas figuras pueden deducirse las siguientes conclusiones:

1) La curva correspondiente al galio en el bifluoruro amónico presenta un máximo definido en los primeros 30 segundos, tras los cuales la intensidad de línea queda considerablemente reducida. En el sulfato amónico la volatilización del galio tiene lugar de forma más regular y continuada, abarcando un periodo mucho mayor de tiempo.

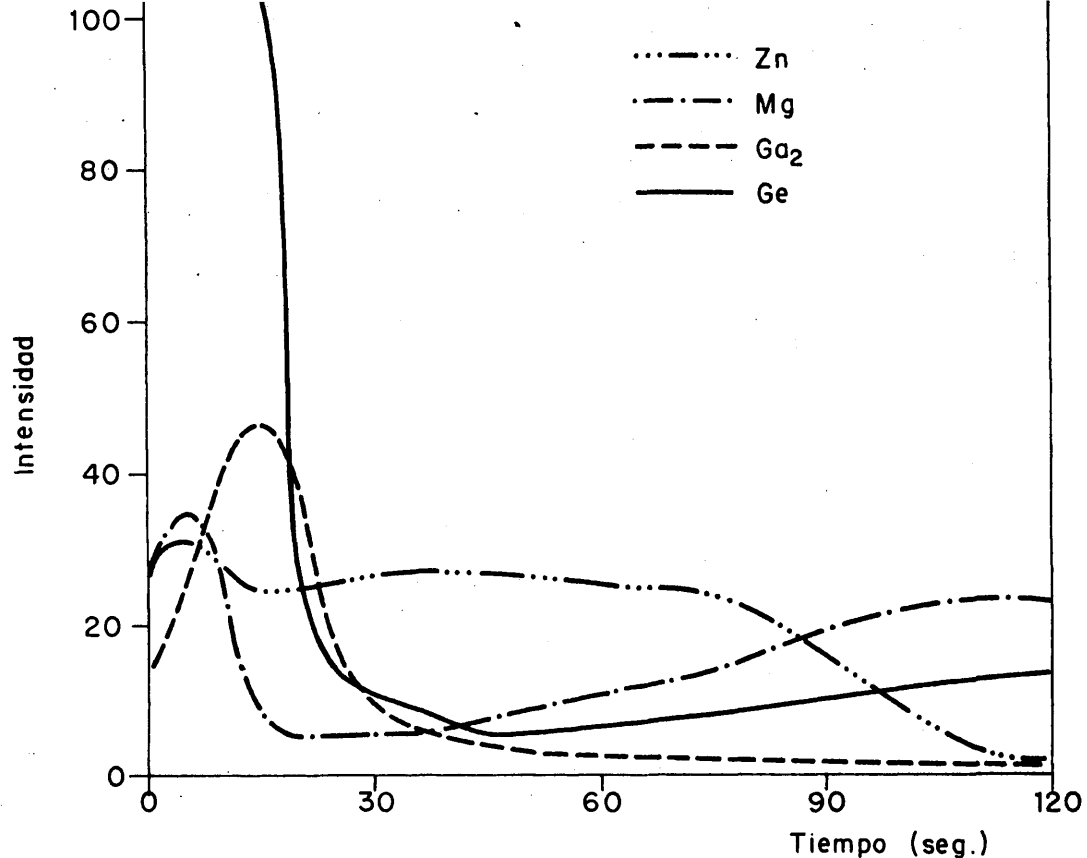


FIG. 4.—CURVAS DE VOLATILIZACION—EXCITACION DE LOS COMPONENTES DE LAS MATRICES EN EL BIFLUORURO AMONICO.

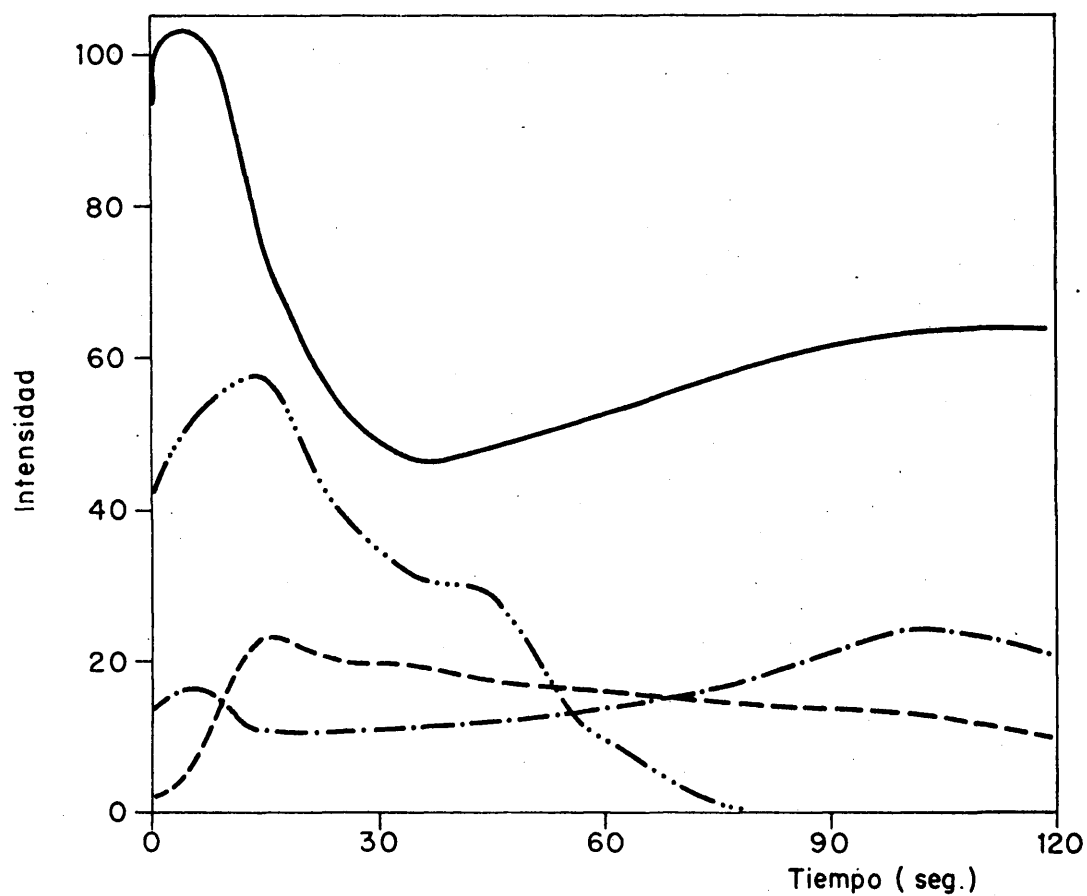


FIG. 5.—CURVAS DE VOLATILIZACION—EXCITACION DE LOS COMPONENTES DE LAS MATRICES EN EL SULFATO AMONICO.

2) El germanio muestra un máximo inicial intenso en el sulfato amónico y otro bastante mayor en el bifluoruro. En este último caso la intensidad de línea queda considerablemente reducida tras el máximo, lo que no ocurre en el sulfato.

3) La curva del magnesio en bifluoruro amónico presenta un pequeño máximo inicial, que es apenas perceptible en el sulfato. En ambos casos la volatilización-excitación se prolonga de forma bastante regular durante todo el periodo de tiempo considerado.

4) En el caso del cinc, en el sulfato amónico existe un máximo muy amplio, después del cual la intensidad de línea se reduce hasta alcanzar el valor 0 a los 80 segundos. En el bifluoruro amónico la intensidad de línea permanece prácticamente constante hasta los 80 segundos, reduciéndose posteriormente de forma gradual hasta aproximarse a cero a los 120 segundos.

Por otra parte, se han estudiado mediante la técnica de difracción de rayos X en polvo los residuos del cráter del electrodo, tratando de identificar los compuestos formados como consecuencia de las reacciones químicas que puedan tener lugar entre la matriz adicionada, la sal amónica y, eventualmente, el grafito del electrodo. Para ello, las mezclas 1:1 de cada una de las matrices con el bifluoruro o el sulfato amónico se han excitado en el arco durante los tiempos que se indican en la tabla 26. Dichos tiempos han sido fijados de acuerdo con las correspon

TABLA 26

Resultados de los análisis mediante difracción de rayos X de los residuos del cráter.

<u>Matriz</u>	<u>Base</u>	<u>Tiempo de excitación en el arco (seg)</u>	<u>Productos identificados</u>
Ga_2O_3	$\text{F}_2\text{H}_2\text{NH}_4$	12	Ga_2O_3 , espaciados sin identificar
Ga_2O_3	$\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$	20	Ga_2O_3
GeO_2	$\text{F}_2\text{H}_2\text{NH}_4$	5	GeO_2 , $\text{F}_5\text{Ge}(\text{NH}_4)_2$
GeO_2	$\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$	5	GeO_2
MgO	$\text{F}_2\text{H}_2\text{NH}_4$	5	F_2Mg , MgO
MgO	$\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$	5	SO_4Mg , MgO
ZnO	$\text{F}_2\text{H}_2\text{NH}_4$	15	ZnO , F_2Zn
ZnO	$\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$	15	ZnO , SZn

dientes curvas de volatilización-excitación, en orden a deducir qué compuesto da lugar al máximo, en aquellos casos en que se presenta. El residuo de diez experiencias idénticas ha sido analizado mediante el método de Debye-Scherrer, utilizando como radiación la $K\alpha$ del cobre, con filtro de níquel para eliminar las componentes $K\beta$, de forma que la radiación sea lo más monocromática posible: la discontinuidad de absorción K del níquel corresponde a una longitud de onda de $1,49 \text{ \AA}$, con lo que las radiaciones $K\beta$ del cobre, de longitudes de onda de $1,38$ a $1,39 \text{ \AA}$, serán fuertemente absorbidas, mientras que las $K\alpha$, de longitud de onda $1,54 \text{ \AA}$, pasarán a través del indicado filtro. Se ha operado con una tensión de 35 KV y una intensidad de 15 mA, siendo 5 horas el tiempo de registro con una cámara de 114,59 mm de diámetro. La interpretación de los diagramas obtenidos se ha realizado por medio de las tablas del A.S.T.M. (43) y del Joint Committee on Powder Diffraction Standards (44). En la tabla 26 se indican los productos identificados.

En el caso del Ga_2O_3 con bifluoruro amónico, además de los espaciados correspondientes a aquel compuesto, se presentan otros intensos no identificados. Puesto que no existen valores tabulados de los espaciados del F_3Ga y no hemos podido disponer de dicha sal ni prepararla en el laboratorio, debido a las dificultades de obtención del compuesto anhidro, no puede afirmarse que los valores sin identificar corres

ponden al mismo. Sin embargo, la determinación por vía química del flúor contenido en los residuos ha dado los resultados que se indican en la tabla 27. Puesto que, tanto con tiempos de excitación de 10 como de 20 segundos, los análisis han demostrado la ausencia de compuestos amónicos, resulta lógico atribuir los indicados espaciados a un compuesto fluorurado de galio. En cuanto al sulfato amónico, aparecen únicamente los espaciados del Ga_2O_3 . La posible volatilidad del compuesto fluorurado (el F_3Ga sublima a 800°C , en N_2 , y tiene un punto de ebullición de aproximadamente 1000°C) frente al carácter refractario del Ga_2O_3 (punto de fusión 1900°C), explicaría la diferente forma de las curvas de volatilización-excitación del galio.

TABLA 27

Contenido de flúor en el residuo de la mezcla 1:1 de F_2HNH_4 y Ga_2O_3 en función del tiempo de excitación.

	Tiempo de excitación (seg)		
	0	10	20
% flúor	33,3	9,8	1,7

El GeO_2 permanece como tal en el sulfato amónico, transformándose parcialmente en $\text{F}_6\text{Ge}(\text{NH}_4)_2$ en el bifluoruro. Ya que dicho compuesto se descompone con facilidad, dando lugar al F_4Ge , que es ga-

seoso a la temperatura ordinaria (la temperatura de sublimación es de $35-37^{\circ}\text{C}$, según los autores), queda explicado el máximo inicial intenso que presenta la correspondiente curva de volatilización-excitación.

El MgO da lugar a la formación de una gran proporción de F_2Mg en el bifluoruro amónico y a un porcentaje menor de SO_4Mg en el sulfato. Este último compuesto se descompone a 1124°C convirtiéndose en MgO , cuyo punto de ebullición es 3600°C , siendo 2239°C el del F_2Mg . Ambos valores elevados explican que en las dos sales amónicas la volatilización-excitación del magnesio transcurra con lentitud.

Por último, el ZnO se transforma parcialmente en F_2Zn en el caso del bifluoruro amónico y en SZn en el del sulfato. El F_2Zn tiene un punto de ebullición de 1.500°C , aproximadamente, el SZn sublima a 1.200°C , y el ZnO lo hace a 1.700°C . Hemos comprobado, por otra parte, que las curvas de volatilización-excitación del cinc en muestras de F_2Zn y de ZnO sin adición alguna son prácticamente idénticas. La mayor intensidad del máximo de la curva del cinc en el sulfato amónico y el agotamiento más rápido de dicho elemento pueden ser atribuidos, sin duda, a la mayor volatilidad del SZn .

4.6 Curvas de volatilización-excitación de las impurezas

4.6.1 Aluminio.

En las figuras 6 y 7 se representan las curvas de volatilización-excitación obtenidas a partir de muestras de bifluoruro y sulfato amónicos, respectivamente, conteniendo 500 ppm de aluminio, con cada una de las matrices. La línea utilizada es la de átomo neutro Al 3082,2 Å. Como puede observarse, en el caso del bifluoruro amónico con Ga_2O_3 se obtiene un máximo muy intenso, con ZnO la volatilización del aluminio tiene lugar con cierta lentitud y, dado que la intensidad es moderada, el área integrada de la curva es grande, y con GeO_2 , grafito y MgO se presentan máximos que van decreciendo en dicho orden. En este último caso, la volatilización-excitación del aluminio va creciendo lentamente después del máximo.

Hay que tener en cuenta que los valores de las intensidades en dichas curvas vendrán afectados por las diferencias en los pesos del aluminio introducido en el cráter del electrodo al variar la carga con la matriz diluyente utilizada. Esta observación habrá que hacerla extensiva, por supuesto, a los restantes elementos impureza considerados en la presente memoria.

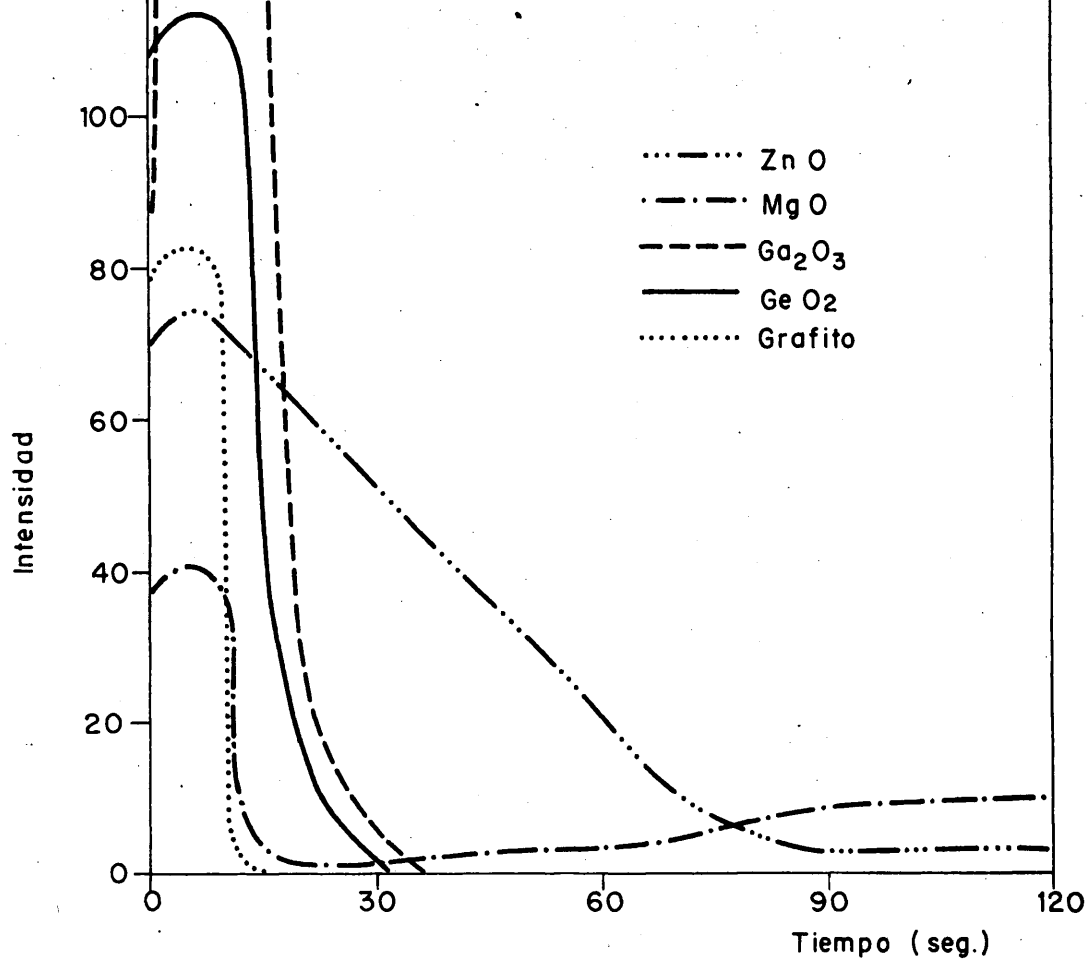


FIG. 6.—CURVAS DE VOLATILIZACION—EXCITACION DEL ALUMINIO EN EL BIFLUORURO AMONICO.

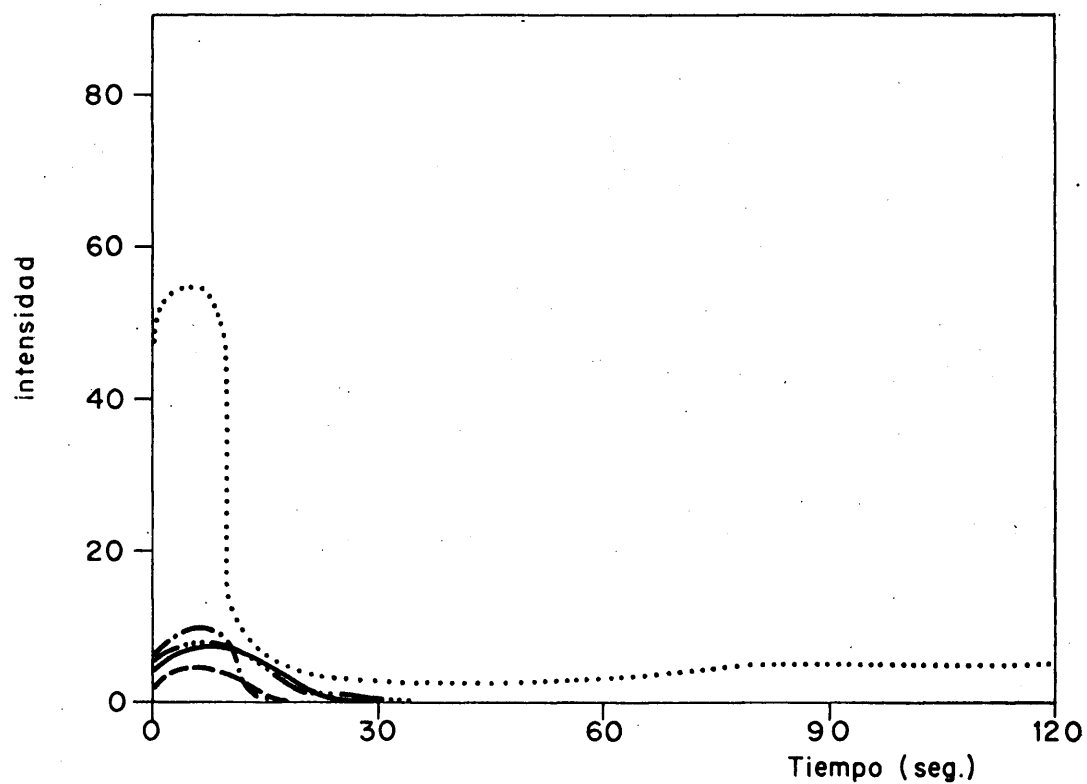


FIG. 7.—CURVAS DE VOLATILIZACION—EXCITACION DEL ALUMINIO EN EL SULFATO AMONICO.

De la comparación de las curvas del aluminio en el bifluoruro amónico con las correspondientes al sulfato, se deduce la existencia de unos máximos mucho menos intensos en el segundo caso (con la matriz de grafito el efecto no es tan notable), que muestran la existencia de un proceso totalmente distinto.

Con el fin de tratar de explicar las diferencias indicadas, se ha juzgado conveniente considerar separadamente el proceso de volatilización del de excitación, de forma que pueda dilucidarse si dichas diferencias son consecuencia de variaciones en las cantidades de elemento volatilizadas, debidas a las reacciones químicas que tienen lugar en el cráter del electrodo, a la naturaleza física de las muestras, o bien pueden ser atribuidas a los procesos de excitación en el plasma del arco o a las eficiencias de transporte.

Para estudiar el proceso de volatilización, se ha realizado un balance en el caso del bifluoruro amónico que permita conocer la cantidad de aluminio volatilizada con cada una de las matrices hasta que la intensidad de línea se reduce a un valor despreciable tras el correspondiente máximo de la curva de volatilización-excitación. Para ello se ha excitado una muestra conteniendo 500 ppm de aluminio, diluida en la proporción 1:1 con cada matriz durante los tiempos deducidos de las curvas de volatilización-excitación hasta un tope máximo de 60 segundos (tabla 28). Tanto el residuo que queda en el cráter como las paredes y fondo del mismo, han sido

analizados por via espectrográfica, para deducir la can tidad de aluminio remanente y la que haya podido difun- dirse. Se han realizado en cada caso tres experiencias independientes, en cada una de las cuales se han excita- do 15 porciones de muestra, de forma que los resultados obtenidos sean perfectamente representativos.

Los residuos del cráter del electrodo, de peso distinto con cada matriz, de acuerdo con las diferencias entre los pesos iniciales y las velocidades de volatili- zación de la carga, se han pulverizado y homogeneizado en un mortero de kennametal y en la mezcla resultante se ha determinado el aluminio. Para ello, en el caso de las matrices de Ga_2O_3 , GeO_2 , MgO y ZnO se ha desarrolla- do un método consistente en la excitación, mediante arco continua de 10 amperios de intensidad, de porciones de 15 mg de los residuos previamente diluidos en la relación 1:1 con polvo de grafito de pureza espectral Ultra Carbon, al que se han añadido 200 ppm de paladio (esponja de pu- reza espectral Johnson Matthey) para el empleo de dicho elemento como patrón interno. Los electrodos utilizados (grafito Ringsdorff, calidad "RWO") tienen un cráter de 5 mm de diámetro y 2,5 mm de profundidad y los espectros se registran en placas Kodak S.A. nº 1. Los tiempos de exposición, que se han deducido por el procedimiento de la placa móvil, son los necesarios para que desaparezca la línea analítica del aluminio. En la misma placa se impresionan, por cuadruplicado, como en el caso de las muestras, los espectros de una serie de patrones sintéti- cos, que contienen 500, 250, 100, 50, 25 y 0 ppm de alu-

minio en la correspondiente base, diluidos también con polvo de grafito conteniendo 200 ppm de paladio. Para el análisis de los residuos correspondientes al MgO se emplea como base para los patrones el producto resultante de calcinar una mezcla a partes iguales de $F_2H_2NH_4$ y de MgO en mufla eléctrica a $800^{\circ}C$ durante media hora, con el fin de que la composición sea lo más parecida posible a la de las muestras a analizar. Se utiliza en todos los casos el par de líneas analíticas Al 3082,2 Å/Pd 3251,6 Å y los resultados se obtienen a partir de las curvas de trabajo que relacionan el logaritmo de la relación de intensidades entre ambas líneas con el logaritmo de la concentración de aluminio.

En cuanto a los residuos procedentes de la matriz de grafito, se ha adaptado un método de análisis existente en los Laboratorios de Espectrografía de la Junta de Energía Nuclear para la determinación general de impurezas en dicho material (45), y en el cual se realiza la adición del 25% de F_2Cu para facilitar la volatilización de las impurezas, compuesto que en este caso hemos sustituido por el 5% de FNa (reactivo para análisis, B.D.H.), dado que el cobre es uno de los elementos considerados en la presente memoria.

Por otra parte, se ha determinado la cantidad de aluminio difundido por las paredes y el fondo del cráter del electrodo de grafito. Para ello, una vez se parado el residuo para su análisis, según se acaba de indicar, se corta con una cuchilla la pared lateral y

una porción adecuada del fondo del cráter y se pulveriza en un mortero de kennametal. Reuniendo el polvo de los 15 electrodos de cada experiencia, se realiza una calcinación en mufla a 700°C hasta reducir el peso a la décima parte y se lleva a cabo el análisis mediante el mismo procedimiento utilizado en el caso de los residuos correspondientes a la matriz de grafito.

En la tabla 28 se indican los valores medios de los resultados de dichos análisis, de los que se deducen los microgramos de aluminio volatilizados por electrodo. Asimismo, se dan a conocer los porcentajes de elemento volatilizado y los valores medios de los mismos por unidad de tiempo. Como puede observarse, los tantos por ciento de aluminio volatilizado son muy elevados y bastante semejantes con todas las matrices, a excepción del MgO , con el que se obtiene un valor mucho menor. En lo que respecta a la volatilización por unidad de tiempo, con grafito se alcanza el valor mayor, con Ga_2O_3 y GeO_2 se obtienen valores intermedios y semejantes, y con MgO y ZnO se presentan los valores menores.

Con el fin de tratar de explicar estas diferencias, se han estudiado las reacciones químicas que se producen en el cráter mediante análisis de los residuos por difracción de rayos X. Para poder alcanzar sensibilidades suficientes, se ha operado con concentraciones de aluminio mayores, partiéndose de mezclas formadas por una parte de Al_2O_3 , tres partes de $\text{F}_2\text{H}_2\text{NH}_4$ y cuatro partes de la matriz. En primer lugar se ha comprobado

TABLA 28

Balance de aluminio en el biftuoruro amónico con cada una de las matrices.

<u>µg Al/electrodo</u>							
<u>Matriz</u>	<u>Tiempo de excitación (seg)</u>	<u>Iniciales</u>	<u>En el residuo</u>	<u>Difundidos</u>	<u>Volatilizados</u>	<u>% Al vola- tilizado</u>	<u>% Al volatili- zado/seg</u>
Grafito	15	7,5	0,3	0,2	7,1	95	6,3
Ga ₂ O ₃	30	11,3	0,5	0,5	10,3	91	3,0
GeO ₂	30	10,0	1,4	0,4	8,2	82	2,7
MgO	30	8,8	5,1	0,2	3,5	40	1,3
ZnO	60	10,0	0,4	0,6	9,0	90	1,5

que con esta proporción de aluminio la forma de cada una de las curvas de volatilización-excitación de dicho elemento es semejante a la correspondiente a la muestra con 500 ppm, si bien, como es obvio, los intervalos de tiempo abarcados son bastante mayores. Una vez excitadas en el arco, en las condiciones conocidas, 15 porciones de cada mezcla durante los tiempos que vienen indicados en la tabla 29, deducidos de las curvas de volatilización-excitación y tales que permitan conocer qué compuesto de aluminio da lugar al máximo, se han obtenido los diagramas de difracción Debye-Scherrer de los residuos pulverizados y homogeneizados.

De forma análoga y con fines comparativos, se ha operado con las mezclas formadas por una parte de Al_2O_3 , tres de $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ y cuatro de matriz, previamente excitadas en el arco durante tiempos acordes con las curvas de volatilización-excitación del aluminio.

Los resultados obtenidos, que vienen indicados en la tabla 29, justifican los valores de los porcentajes de elemento volatilizado, puesto que con las muestras de bifluoruro amónico se forma F_3Al volátil (temperatura de sublimación 760°C) con todas las matrices, con excepción del MgO , con el que el aluminio se transforma en Al_2O_3 Mg refractario (punto de fusión 2135°C). En cuanto a los porcentajes volatilizados por unidad de tiempo, el valor elevado en el caso del grafito puede explicarse como consecuencia de la entrada rápida en el plasma del arco de la casi totalidad de la carga del

TABLA 29

Resultados de los análisis mediante difracción de rayos X de los residuos del cráter correspondientes al aluminio.

<u>Muestra</u>	<u>Matriz</u>	<u>Tiempo de ex citación en el arco (seg)</u>	<u>Productos identificados</u>
F_2HNH_4	Grafito	7	Grafito, F_3Al
$SO_4(NH_4)_2$	Grafito	3	Grafito, $(SO_4)_2AlNH_4$, $(SO_4)_3Al_2$
F_2HNH_4	Ga_2O_3	15	Ga_2O_3 , F_3Al
$SO_4(NH_4)_2$	Ga_2O_3	8	Ga_2O_3 , Al_2O_3
F_2HNH_4	GeO_2	9	GeO_2 , Al_2O_3 , F_3Al
$SO_4(NH_4)_2$	GeO_2	8	GeO_2 , Al_2O_3
F_2HNH_4	MgO	15	F_2Mg , MgO, Al_2O_4Mg
$SO_4(NH_4)_2$	MgO	15	MgO, Al_2O_4Mg , Al
F_2HNH_4	ZnO	15	F_2Zn , ZnO, Al_2O_4Zn , F_3Al
$SO_4(NH_4)_2$	ZnO	15	ZnO, Al_2O_4Zn , SZn

electrodo bajo la acción de la corriente ascendente de los gases desprendidos, mientras que el valor bajo en el caso del MgO se debe a la formación del $\text{Al}_2\text{O}_4\text{Mg}$. Para poder aclarar mejor el porqué del valor pequeño correspondiente al ZnO, se ha obtenido el diagrama de difracción de la mezcla 1:3:4 después de un tiempo de excitación en el arco de 35 segundos, deduciéndose la presencia de F_3Al y ZnO, en proporción mayor que tras el tiempo de excitación de 15 segundos, y de F_2Zn y $\text{Al}_2\text{O}_4\text{Zn}$, ambos en menor concentración que con este último tiempo de excitación. Por ello, cabe deducir que el $\text{Al}_2\text{O}_4\text{Zn}$ se va transformando gradualmente en F_3Al por acción del F_2Zn , con lo que la volatilización del aluminio tiene lugar con cierta lentitud.

En las muestras de sulfato amónico, no se forman compuestos volátiles de aluminio con ninguna de las matrices, lo cual puede explicar las diferencias de las curvas de volatilización-excitación con relación a las correspondientes al bifluoruro amónico.

Al mismo tiempo que se han excitado las muestras de bifluoruro amónico para realizar el balance de aluminio volatilizado, se han registrado los espectros emitidos en intervalos de 10 segundos por el procedimiento de la placa móvil, utilizando emulsión Kodak S.A. nº 1. Midiendo en cada espectro la intensidad de la línea Al 3082,2 Å, se han obtenido los valores que

se indican en la tabla 30. En dicha tabla se dan a conocer, además, las intensidades globales, suma de las anteriores, así como los valores de las mismas por microgramo de aluminio volatilizado. Puesto que estos últimos difieren de una matriz a otra, hay que suponer que ello es debido a variaciones en el proceso de excitación en el plasma y en las eficiencias de transporte.

Según se explicó en el apartado 4.1., la eficiencia de transporte es función de los valores del número de partículas del elemento que penetran en el plasma del arco por unidad de tiempo, Q_i . Teniendo en cuenta las expresiones indicadas en dicho apartado, se tendrá para una línea de átomo neutro:

$$Q_i = n_i \psi_i = 300 \cdot 10^{\alpha_i} n_i = \text{Cte.} \frac{10^{\alpha_i} I_i 10^{5040V/T_i}}{1 - \alpha_i}$$

siendo V el potencial de excitación de la línea, expresado en electrón-voltios. La constante Cte engloba tanto las constantes incluidas en la ecuación (2) y el valor 300, como los factores de proporcionalidad entre número total de partículas y número de partículas por unidad de volumen y entre intensidad de radiación emitida e intensidad de radiación medida en la emulsión fotográfica.

A partir de los valores de la intensidad de línea en los diferentes intervalos de tiempo, que se indican en la tabla 30, de los correspondientes valores de la temperatura del plasma (tabla 10), del

TABLA 30

Intensidades de línea del aluminio en función del tiempo, intensidades totales e intensidades por microgramo volatilizado.

<u>Matriz</u>	<u>Intensidad en función del intervalo de tiempo (seg)</u>						<u>Intensidad total/μg Al volatilizado</u>
	<u>0-10</u>	<u>10-20</u>	<u>20-30</u>	<u>30-40</u>	<u>40-50</u>	<u>50-60</u>	
Grafito	12,8	-	-	-	-	-	1,8
Ga ₂ O ₃	30,0	20,0	2,3	-	-	-	5,1
GeO ₂	18,4	8,2	1,1	-	-	-	3,4
MgO	6,9	0,5	0,4	-	-	-	2,2
ZnO	10,8	9,9	8,3	6,6	5,2	3,7	4,9

grado de ionización del aluminio (tabla 14), y del potencial de excitación de la línea utilizada de dicho elemento (4,02 eV), deducido de las tablas de Meggers, Corliss y Scribner (46), se han hallado los valores de Q_i que se indican en la tabla 31. Dichos valores se expresan como Q_i/Cte , no siendo necesario conocer la constante, puesto que se va a operar con eficiencias relativas.

TABLA 31

Número de partículas de aluminio que penetran en el plasma por segundo, expresado como $Q \cdot 10^{-5}/Cte$, en función del tiempo.

<u>Matriz</u>	$Q \cdot 10^{-5}/Cte$ en función del intervalo de tiempo (seg)					
	<u>0-10</u>	<u>10-20</u>	<u>20-30</u>	<u>30-40</u>	<u>40-50</u>	<u>50-60</u>
Grafito	21,4	-	-	-	-	-
Ga ₂ O ₃	6,3	3,6	0,7	-	-	-
GeO ₂	10,5	3,7	1,5	-	-	-
MgO	6,8	0,8	0,5	-	-	-
ZnO	11,7	7,3	5,4	5,5	5,3	5,1

Tomando el GeO_2 como matriz de referencia, las eficiencias de transporte del aluminio con cada una de las matrices, ϵ_M , con relación a la eficiencia ϵ_{GeO_2} , vendrá dada por la siguiente expresión:

$$\frac{\epsilon_M}{\epsilon_{\text{GeO}_2}} = \frac{N_{\text{GeO}_2}}{N_M} \cdot \frac{\left[\sum Q_i \Delta t_i \right]_M}{\left[\sum Q_i \Delta t_i \right]_{\text{GeO}_2}} \quad (M = \text{Grafito, Ga}_2\text{O}_3, \text{MgO o ZnO})$$

En la tabla 32 se indican los valores de la relación $\left[\sum Q_i \Delta t_i \right]_M / \left[\sum Q_i \Delta t_i \right]_{\text{GeO}_2}$, es decir de la relación entre número total de partículas de aluminio que han llegado al plasma. A partir de ellos y de las relaciones entre número total de partículas volatilizadas, deducidas del balance expresado en la tabla 28, se han deducido las eficiencias relativas que aparecen en la última columna de la tabla 32.

TABLA 32

Relaciones entre número total de partículas de aluminio y eficiencias de transporte relativas.

Matrices	Relación entre número total de partículas		Eficiencia de transporte relativa
	Presentes en el plasma	Volatilizadas	
Grafito/ GeO_2	1,4	0,9	1,6
$\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{GeO}_2$	0,7	1,3	0,5
MgO/GeO_2	0,5	0,4	1,3
ZnO/GeO_2	2,6	1,1	2,4

Las dos matrices con las que se obtienen mayores valores de intensidad de línea por microgramo volatilizado son el Ga_2O_3 y ZnO . A pesar de ser prácticamente iguales dichos valores (5,1 y 4,9, respectivamente), el número de partículas presentes en el plasma, deducido a partir de las intensidades de línea, es mucho mayor en el caso del ZnO (2,6 frente a 0,7, con relación al GeO_2). Puesto que las cantidades realmente volatilizadas son semejantes en ambos casos (1,3 y 1,1, con relación al GeO_2), la diferencia entre el número de partículas deducido de las intensidades de línea hay que atribuirle a la eficiencia de transporte mucho mayor que se consigue con la matriz ZnO . La igualdad de valores de la intensidad de línea por microgramo volatilizado es consecuencia de varios efectos contrapuestos: por una parte, la mayor temperatura del plasma con el ZnO favorece las probabilidades de excitación de los átomos de aluminio, es decir, aumenta la población del nivel excitado, al ser mayor el factor de Boltzman, $10^{-5040 \text{ V/T}}$; por otra parte, el mayor grado de ionización del aluminio con dicha matriz trae consigo una proporción mucho menor de átomos capaces de ser excitados (la línea utilizada es de átomo neutro) y un valor mayor del parámetro de transporte, con lo que disminuye a su vez la proporción de partículas excitadas.

Parece ser que la volatilización más gradual del aluminio cuando se opera con la matriz ZnO es la causa de la mayor eficiencia de transporte. Ello podría explicarse, de acuerdo con Boumans (13), como

consecuencia de fenómenos de autoabsorción: la concentración instantánea de un elemento en el plasma es proporcional a su velocidad de evaporación, siempre que las condiciones de excitación se mantengan constantes; puesto que el grado de autoabsorción será mayor cuanto mayor sea dicha concentración, la velocidad de volatilización afectará a las intensidades de línea y, en definitiva, a las eficiencias de transporte deducidas a partir de las mismas.

4.6.2 Boro.

Las curvas de volatilización-excitación, obtenidas con sendas muestras de bifluoruro y sulfato amónico que contienen 100 ppm de boro, vienen representadas en las figuras 8 y 9. Aunque la línea más sensible de este elemento es la B 2497,7 Å, está interferida por la de germanio Ge 2498,0 Å en el caso de la matriz de GeO_2 , razón por la cual hemos empleado con todas las matrices la B 2496,8 Å. Puesto que ambas líneas de boro son de la misma naturaleza (de átomo neutro) y corresponden a un mismo nivel energético superior (40040 K), podrán sacarse conclusiones semejantes.

De la figura 8 se deduce que el bifluoruro amónico da lugar a curvas de intensidad integrada muy parecida con grafito y ZnO , a máximos casi idénticos

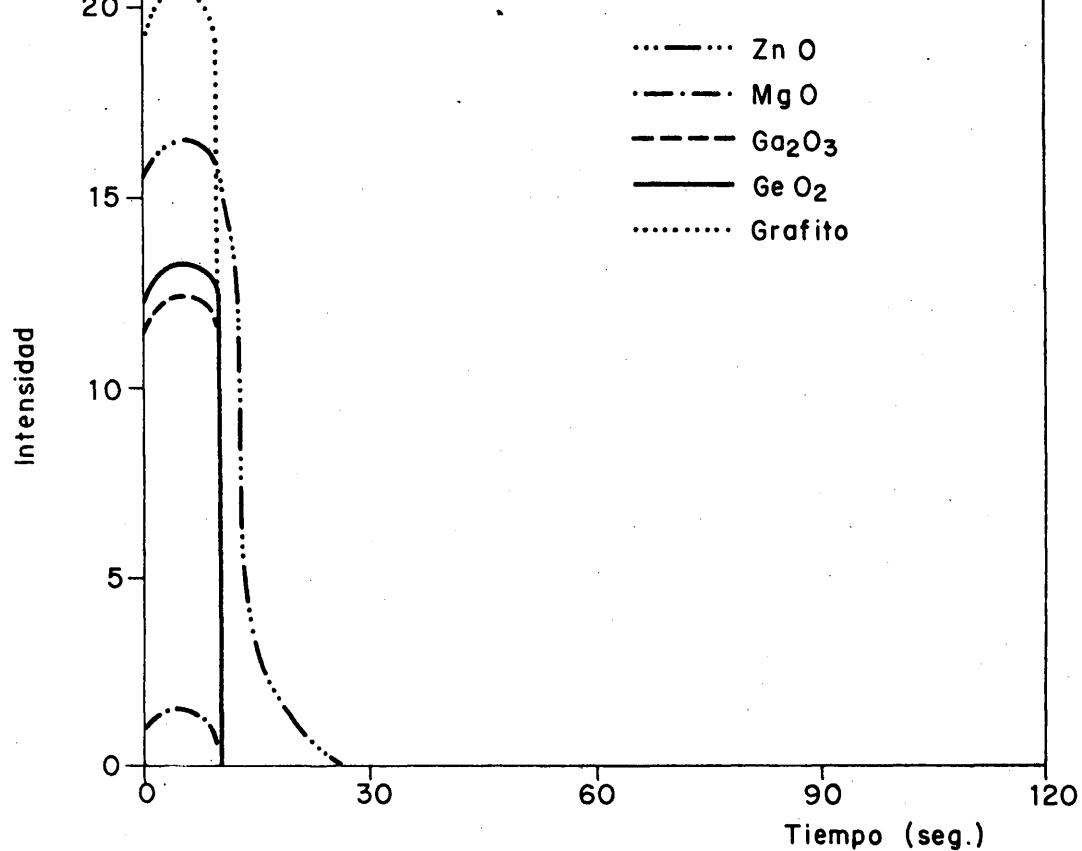


FIG. 8.—CURVAS DE VOLATILIZACION—EXCITACION DEL BORO EN EL BIFLUORURO AMONICO.

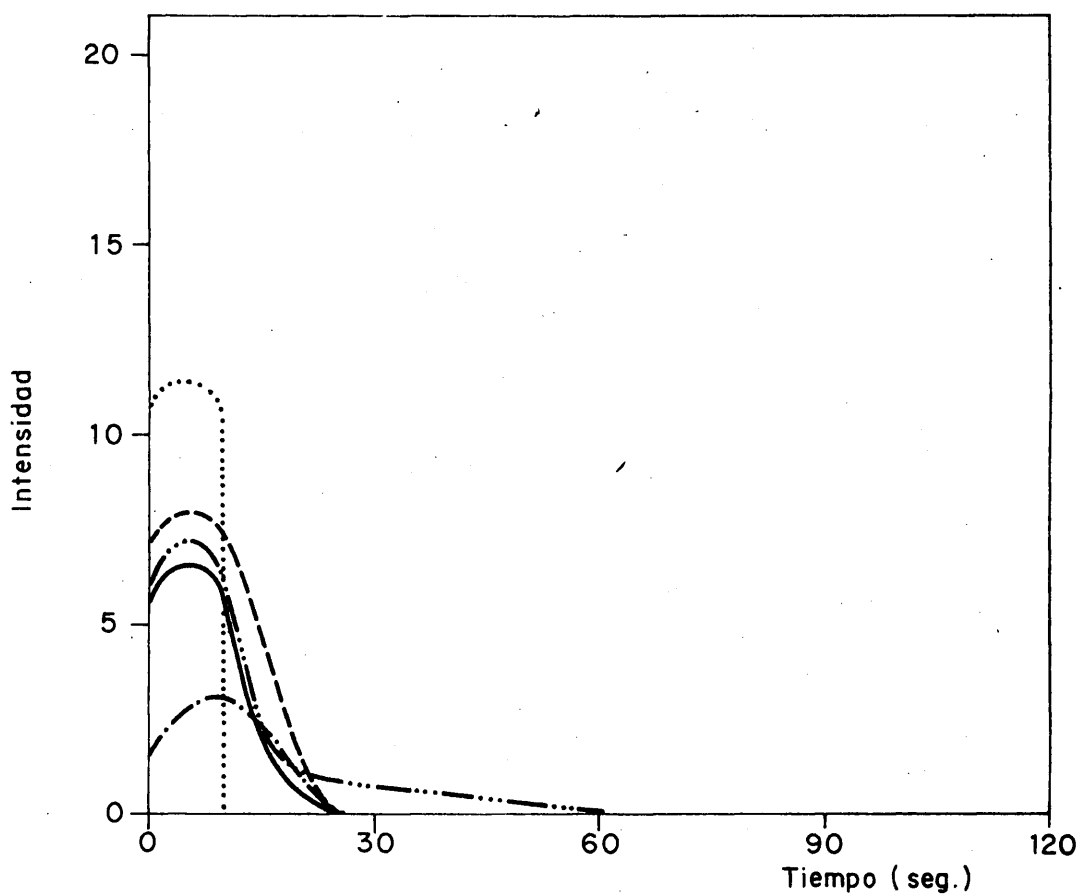


FIG. 9.—CURVAS DE VOLATILIZACION—EXCITACION DEL BORO EN EL SULFATO AMONICO.

y menores que en los casos anteriores con Ga_2O_3 y GeO_2 , y a un máximo de muy pequeña intensidad con MgO . En todos los casos el intervalo de tiempo abarcado es de unos pocos segundos.

En cuanto a las curvas correspondientes al sulfato amónico (figura 9), presentan máximos de menor intensidad que las del bifluoruro con todas las matrices, a excepción del MgO , en que ocurre lo contrario, y la volatilización-excitación del boro tiene lugar con mayor lentitud, salvo en el caso del grafito.

Con objeto de estudiar por separado el proceso de volatilización, se ha llevado a cabo un balance, semejante al realizado para el aluminio, que permita deducir la cantidad de boro volatilizada por electrodo durante el intervalo de tiempo transcurrido hasta que la intensidad de línea alcance prácticamente el valor cero. En principio se ha considerado únicamente el bifluoruro amónico.

Puesto que al mezclar dicho compuesto con la matriz MgO tiene lugar un calentamiento apreciable, se ha analizado en primer lugar la posibilidad de que ello de lugar a pérdidas de boro, en forma de fluoruro volátil, que expliquen, al menos parcialmente, el pequeñísimo máximo de la correspondiente curva de volatilización-excitación. Dicho calentamiento es consecuencia de una reacción entre ambos

compuestos mezclados, que da lugar, según hemos deducido mediante análisis por difracción de rayos X, a la formación de F_2Mg y de algo de $Mg(OH)_2$.

Para estudiar dichas pérdidas se ha comparado la intensidad media de la línea B 2497,7 Å obtenida excitando diez veces una muestra de bifluoruro amónico conteniendo 100 ppm de boro diluida con MgO en la relación 1:1 con la obtenida con una mezcla previa, en la misma proporción, de bifluoruro amónico y MgO, a la que se ha añadido posteriormente, después de que tenga lugar la reacción indicada y se alcance de nuevo la temperatura ambiente, una concentración de boro idéntica a la del caso anterior. Las condiciones de excitación y registro utilizadas son las habituales, con un tiempo de exposición de 10 segundos. Los valores deducidos son 0,9 en el primer caso y 2,5 en el segundo, lo que demuestra que el calentamiento inicial es causa de una pérdida de boro. Por ello, se ha adoptado el segundo procedimiento de preparación de las muestras; en la figura 8 se incluye la curva de volatilización-excitación obtenida en esas condiciones.

Para la realización del balance que permita conocer la cantidad de boro volatilizado, se ha partido de una muestra de bifluoruro amónico con un contenido de 1000 ppm de dicho elemento, dado que con la muestra con 100 ppm, utilizada en los ensayos anteriores, no son suficientes los límites de detec-

ción conseguidos en los subsiguientes análisis. Después de comprobar que la forma de las curvas de volatilización-excitación sigue siendo semejante, se han excitado las mezclas 1:1 con cada una de las matrices, durante los tiempos que se indican en la tabla 33, y se ha determinado el contenido de boro en los residuos de manera similar al caso del aluminio. Se han utilizado muestras patrón preparadas sintéticamente con las mismas bases y conteniendo 100, 50, 20, 10, 5 y 0 ppm de boro. Se ha prescindido del empleo de patrón interno, midiéndose las intensidades de la línea B 2497,7 Å, excepto en el caso de la matriz GeO_2 , en que se ha empleado la B 2496,8 Å.

En cuanto al elemento difundido en los electrodos, se ha realizado una concentración previa en el polvo de grafito procedente de las paredes y fondo de los cráteres. Debido a la volatilidad del boro, con el fin de evitar pérdidas durante el proceso de calcinación conducente a la eliminación del grafito, se ha añadido previamente el 20% de Ca(OH)_2 exento de boro (Merck, reactivo para análisis), para fijar dicho elemento en forma de borato cálcico. El CaO resultante después de la calcinación en mufla a 850°C durante 1,5 horas se analiza espectrográficamente (47), utilizando patrones con base CaO conteniendo 50, 15, 5 y 0 ppm de boro.

En la tabla 33 se resumen los resultados de todos estos análisis y, consecuentemente, las cantidades de boro volatilizadas por electrodo, así como los correspondientes porcentajes y los valores de los mismos por unidad de tiempo. Como puede observarse, con excepción de la matriz MgO, se agota prácticamente la totalidad del boro inicial. El porcentaje volatilizado por segundo es parecido con las matrices grafito, Ga_2O_3 y GeO_2 , queda reducido a la mitad con ZnO, y es mucho menor con MgO.

Con objeto de explicar la diferencia notable en cuanto a la volatilización del boro cuando se utiliza la matriz MgO en lugar de cualquiera de las restantes, se ha tratado de estudiar por difracción de rayos X los residuos correspondientes a las mezclas de una parte de B_2O_3 , tres partes de $\text{F}_2\text{H}_4\text{NH}_4$ y cuatro partes de matriz. Sin embargo, dichas mezclas son sumamente higroscópicas y, por consiguiente, resulta imposible manipularlas, homogeneizarlas, pesarlas, etc., a pesar del empleo de desecadores para su almacenamiento. Por ello, en lugar de la indicada sal amónica se ha utilizado $\text{F}_2\text{H}_4\text{NH}_4$ (Merck, reactivo para análisis), lo que permite evitar dichas dificultades con todas las matrices excepto Ga_2O_3 y GeO_2 . En la tabla 34 se dan a conocer los productos identificados en los residuos obtenidos al excitar en el arco las mezclas indicadas durante

TABLA 33

Balance de boro en el biftuoruro amónico con cada una de las matrices

<u>Matriz</u>	<u>Tiempo de excitación (seg)</u>	<u>µg B/electrodo</u>		<u>En el residuo</u>	<u>Difundidos</u>	<u>Volatilizados</u>	<u>% B vola tilizado</u>	<u>% B volatili zado/seg</u>
		<u>Iniciales</u>	<u>En el residuo</u>					
Grafito	10	15,0	<0,05	<0,2	14,9	99	99	9,9
Ga ₂ O ₃	10	22,5	<0,05	<0,2	22,4	100	100	10,0
GeO ₂	10	20,0	<0,6	<0,2	19,6	98	98	9,8
MgO	10	17,5	15,2	<0,2	2,2	13	13	1,3
ZnO	20	20,0	1,2	<0,2	18,7	94	94	4,7

los tiempos que aparecen en la columna tercera, y que corresponden al momento en que se presenta el máximo en la curva de volatilización-excitación. En la misma tabla se incluyen los resultados del estudio paralelo realizado con $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$, con el cual no se presentan los problemas mencionados.

Como puede observarse en dicha tabla, en el caso del FNH_4 se forma con MgO un compuesto, $\text{F}_3(\text{BO}_3)\text{Mg}_3$, que puede dar razón del bajo porcentaje de boro volatilizado cuando se utiliza dicha matriz. En los restantes casos no se ha identificado ningún compuesto de dicho elemento, con toda probabilidad debido a la formación de F_3B gaseoso (temperatura de ebullición : -101°C), del cual, obviamente, no aparecen espaciados. Al interrumpir el arco continua el desprendimiento de vapores del cráter del electrodo durante cierto tiempo, por lo que cabe suponer que, a pesar de ser insuficientes los tiempos de excitación indicados para la total volatilización del boro en las mezclas 1:3:4 según las curvas de volatilización-excitación, el elemento remanente se volatilice incluido en dichos vapores.

En el $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ el boro aparece en forma de B_2O_3 con grafito y como borato con MgO y ZnO . En cuanto a la matriz Ga_2O_3 se forma con toda probabilidad un borato no identificado, puesto que se presentan en el diagrama de difracción una serie de espaciados no tabulados. Por último, con GeO_2 se originan compuestos vítreos amorfos, ya que sólo aparecen muy debilmente los espaciados correspondientes a dicho compuesto.

TABLA 34

Resultados de los análisis mediante difracción de rayos X de los residuos del cráter correspondientes al boro.

Muestra	Matriz	Tiempo de excitación en el arco (seg)	Productos identificados
FNH_4	Grafito	4	Grafito
$\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$	Grafito	10	Grafito, B_2O_3
FNH_4	Ga_2O_3	-	-
$\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$	Ga_2O_3	15	Ga_2O_3 , espaciados sin identificar
FNH_4	GeO_2	-	-
$\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$	GeO_2	20	Residuo amorfo, GeO_2
FNH_4	MgO	15	MgO , F_2Mg , $\text{F}_3(\text{BO}_3)\text{Mg}_3$
$\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$	MgO	25	MgO , $(\text{BO}_3)_2\text{Mg}_3$
FNH_4	ZnO	4	F_2Zn , ZnO
$\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$	ZnO	20	ZnO , SZn , $2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{ZnO}$

Como se ha indicado anteriormente, la curva de volatilización-excitación con la matriz MgO presenta un máximo, que, si bien no es muy intenso, es mayor en el sulfato que en el bifluoruro amónico. Para tratar de explicar esta diferencia, se ha hecho un balance para deducir el porcentaje de boro volatilizado en el caso del sulfato amónico. Partiendo de una muestra con un contenido de 1000 ppm de dicho elemento, se ha hallado, por un procedimiento similar al utilizado en el bifluoruro amónico, que la cantidad volatilizada durante 25 segundos, tiempo correspondiente al máximo de la curva, equivale al 46%, valor mucho mayor que el obtenido con el bifluoruro (13%).

Puesto que los compuestos identificados mediante difracción no permiten justificar las diferencias entre los porcentajes de elemento volatilizado, se ha realizado un estudio para dilucidar si son debidas a la presencia en uno de los casos del ión sulfato o pudieran ser consecuencia de variaciones en la temperatura media de la carga del cráter del electrodo, al ser distinto el volumen ocupado por la misma al hacer saltar el arco. Para ello, se han comparado las curvas de volatilización-excitación del boro en sendas muestras de MgO , en ausencia de sales amónicas, conteniendo 100 y 50 ppm de dicho elemento, operando con cargas 17,5 (mitad de la carga normal) y 35 mg, respectivamente. Como puede observarse en la figura 10, en

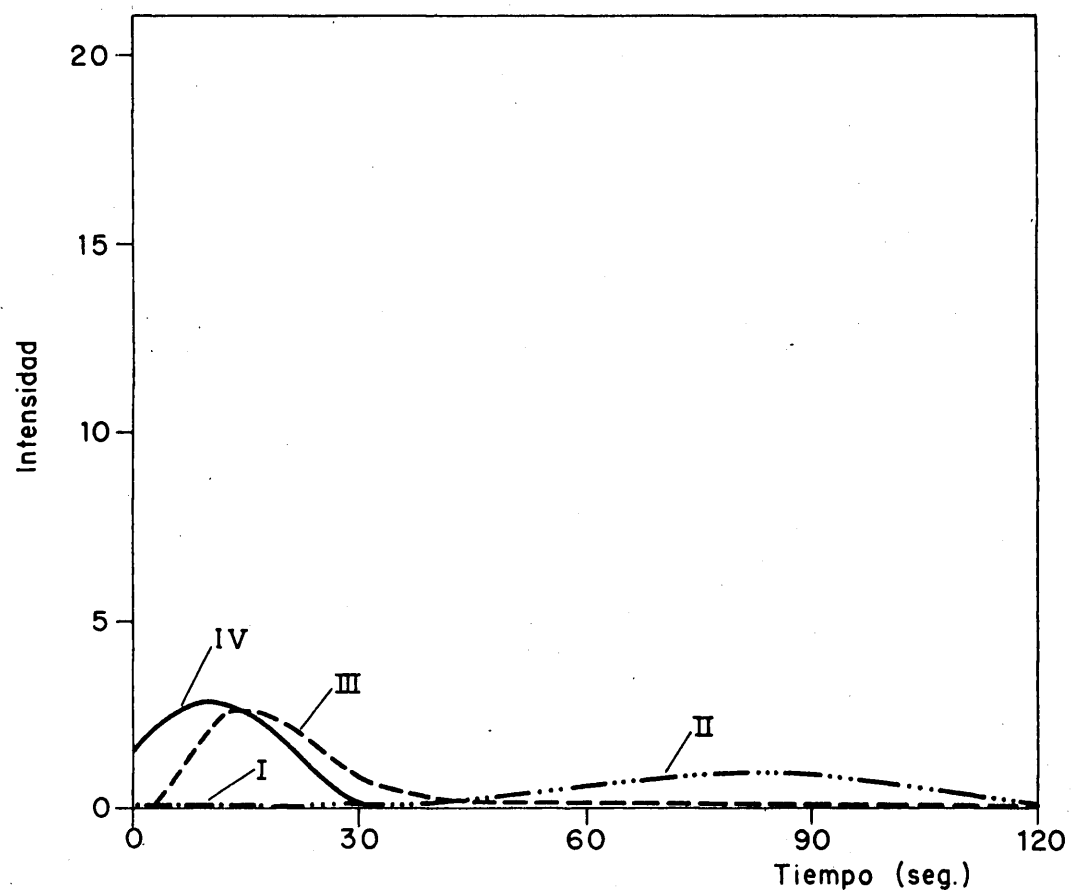


FIG.10.— CURVAS DE VOLATILIZACION—EXCITACION DEL BORO.

el primer caso (curva I) no aparece máximo, mientras que en el segundo (curva II) se presenta uno de pequeña intensidad, siendo la curva de gran amplitud y de aspecto totalmente diferente al correspondiente al sulfato amónico con dicha matriz. Por otra parte, se ha preparado una muestra reuniendo los residuos obtenidos al excitar en el arco durante 10 segundos, tiempo suficiente para la eliminación de la sal amónica, según se ha demostrado mediante análisis por vía química, 50 porciones de 35 mg de una mezcla a partes iguales de $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ y MgO puros. A dicha muestra, que está formada por MgO y SO_4Mg , una vez homogeneizada y pulverizada se le han añadido 100 ppm de boro. Excitando cargas de 17,5 mg, se ha obtenido por el procedimiento de la placa móvil la curva de volatilización-excitación que se incluye en la figura 10 (curva III). Dicha curva presenta un máximo similar al que se obtiene excitando directamente la muestra de sulfato amónico con 100 ppm de boro diluida en la relación 1:1 con MgO con cargas de 35 mg (curva IV). La única diferencia es un pequeño desplazamiento en la escala de tiempos.

Por todo ello, cabe deducir que las diferencias en la naturaleza física de la carga del cráter no pueden explicar las variaciones apuntadas en un principio entre los tantos por ciento de boro volatilizados en el bifluoruro y en el sulfato amónico. Parece lógico admitir que en el segundo caso la presen-

90-

cia del ión sulfato influye en el proceso. Una hipótesis podría basarse en la formación de S_3B_2 ; dicho compuesto, que tiene un punto de fusión de aproximadamente $310^{\circ}C$, se presenta en tres variedades: una cristalina, generalmente en forma de agujas blancas sedosas, y dos amórfas, una de ellas blanca opaca, que recuerda a la porcelana, y la otra transparente y vítrea (48). Puesto que por enfriamiento del compuesto fundido se obtiene la forma vítrea, no podrá detectarse, como es lógico, a partir de los diagramas de difracción.

En lo que respecta al pequeñísimo máximo inicial de la curva correspondiente al bifluoruro amónico, puede atribuirse a una fluoruración inicial de una pequeña proporción de B_2O_3 con formación de F_3B antes de que el resto se convierta en fluoborato de magnesio, o a simple arrastre hacia el plasma del arco bajo la acción de las corrientes gaseosas ascendentes.

Midiendo las intensidades de la línea $B\ 2496,8\ \overset{O}{\text{\AA}}$ en las mismas experiencias destinadas a deducir las cantidades de boro volatilizado en el bifluoruro amónico, se han obtenido los valores parciales y globales que se indican en la tabla 35. En la última columna de la misma se dan a conocer, asimismo, los valores de dichas intensidades por microgramo de elemento volatilizado. Con el fin de relacionar las diferencias observadas con las variaciones en los procesos de excitación y de transporte, se han deducido

los valores del número de partículas de boro que penetran en el plasma por unidad de tiempo que se indican en la tabla 36, habida cuenta de los valores de temperatura y de grado de ionización que se dan en las tablas 10 y 15, respectivamente, y del potencial de excitación de la línea de boro (4,96 eV).

TABLA 35

Intensidades de línea del boro en función del tiempo, intensidades totales e intensidades por microgramo volatilizado.

Matriz	Intensidad en función del intervalo de tiempo (seg)			Intensidad total	Intensidad total/ μg B volatilizado
	0-10	10-20	20-30		
Grafito	43,3	-	-	43,3	2,9
Ga ₂ O ₃	25,9	-	-	25,9	1,2
GeO ₂	28,7	-	-	28,7	1,5
MgO	2,5	-	-	2,5	1,1
ZnO	34,6	11,1	-	45,7	2,4

TABLA 36

Número de partículas de boro que penetran en el plasma por segundo, expresado como $Q \cdot 10^{-5}/\text{Cte}$, en función del tiempo.

<u>Matriz</u>	$Q \cdot 10^{-5}/\text{Cte}$ en función del intervalo de tiempo (seg)					
	<u>0-10</u>	<u>10-20</u>	<u>20-30</u>	<u>30-40</u>	<u>40-50</u>	<u>50-60</u>
Grafito	6,2	-	-	-	-	-
Ga_2O_3	2,7	-	-	-	-	-
GeO_2	3,2	-	-	-	-	-
MgO	0,4	-	-	-	-	-
ZnO	4,2	0,8	-	-	-	-

Por último, la tabla 37 muestra los valores de la relación, con respecto al caso del GeO_2 , del número total de partículas de boro que han alcanzado el plasma del arco, deducidos de los datos de la tabla precedente, y las correspondientes eficiencias de transporte relativas.

Las matrices grafito y ZnO son las que dan lugar a las mayores intensidades de línea por microgramo de elemento volatilizado. Dichas intensidades están en la misma relación (1,2) que los números de partículas presentes en el plasma deducidos de las intensidades de línea. En este caso las condiciones de

excitación, más favorables con el ZnO (mayor temperatura y grado de ionización ligeramente menor), compensan en parte las diferencias en la eficiencia de transporte (1,5 veces mayor con el grafito). Con la matriz Ga_2O_3 el grado de ionización bajísimo es favorable a la excitación del boro, si bien la pequeña eficiencia de transporte da lugar a que la intensidad de línea por microgramo volatilizado alcance uno de los menores valores.

TABLA 37

Relaciones entre número total de partículas de boro y eficiencias de transporte relativas.

Matrices	Relación entre número total de partículas		Eficiencia de transporte relativa
	Presentes en el plasma	Volatilizadas	
Grafito/ GeO_2	1,9	0,8	2,4
$\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{GeO}_2$	0,8	1,1	0,7
MgO/GeO_2	0,1	0,1	1,0
ZnO/GeO_2	1,6	1,0	1,6

4.6.3. Cobre.

En la figura 11 se representan las curvas de variación de la intensidad instantánea con el tiempo correspondientes a una muestra de bifluoruro amónico con 200 ppm de cobre. La línea utilizada, $\text{Cu } 3274,0 \text{ \AA}$, es

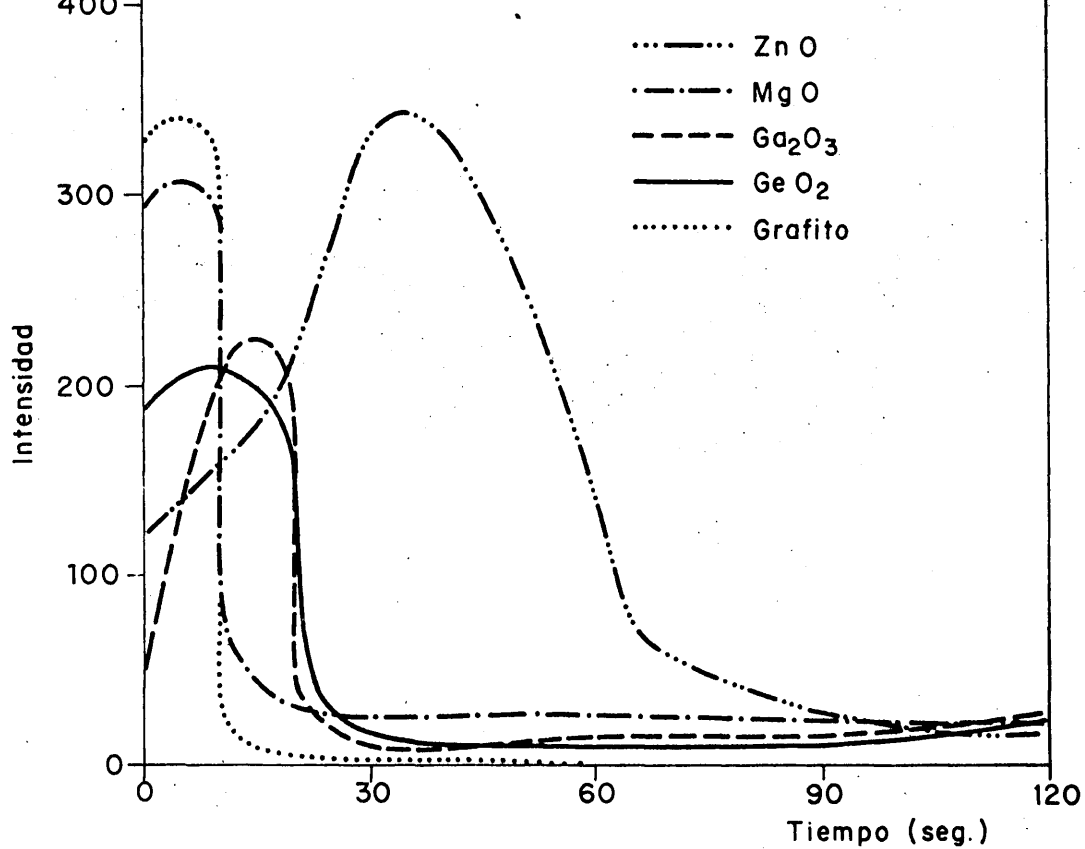


FIG.11.-CURVAS DE VOLATILIZACION-EXCITACION DEL COBRE EN EL BIFLUORURO AMONICO.

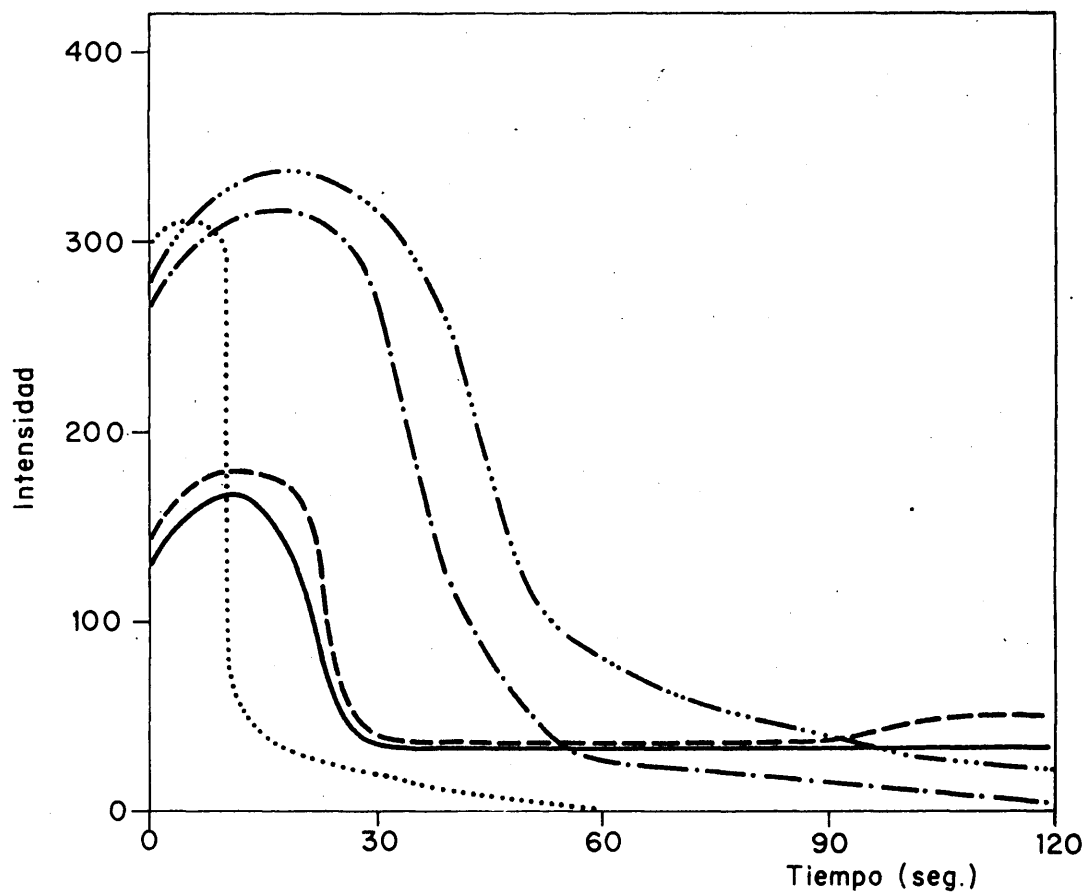


FIG.12.-CURVAS DE VOLATILIZACION-EXCITACION DEL COBRE EN EL SULFATO AMONICO.

de átomo neutro. Los máximos que aparecen son muy parecidos con las matrices grafito y MgO, salvo que con la primera de ellas se alcanza una intensidad nula poco después del máximo, cosa que no ocurre con las restantes. Con Ga_2O_3 y GeO_2 la intensidad de los picos es menor, si bien la mayor anchura de las curvas da lugar a áreas integradas del mismo orden que en los casos anteriores. Por último, con ZnO el máximo presenta gran intensidad y amplitud.

En el sulfato amónico, (figura 12) las curvas obtenidas con adición de grafito, de Ga_2O_3 o GeO_2 son bastante parecidas a las correspondientes al bifluoruro amónico, con MgO la amplitud es mucho mayor, y con ZnO la volatilización-excitación del cobre se inicia y termina antes que en el bifluoruro amónico, pero las áreas abarcadas por las curvas son semejantes.

Como en los casos del aluminio y del boro, se ha calculado la cantidad de elemento volatilizado a partir de los análisis de los residuos obtenidos después de excitar una muestra de bifluoruro amónico, conteniendo 200 ppm de cobre, diluida en la relación 1:1 con cada una de las cinco matrices, y de la determinación del elemento difundido a través de las paredes y fondo del cráter del electrodo. En la tabla 38, se resumen los resultados de dicho estudio. Los porcentajes de cobre volatilizado varían desde 57 con MgO hasta valores próximos al 90% con grafito y con GeO_2 , mientras que los valores de dichos porcentajes por unidad de tiempo de

TABLA 38

Balance de cobre en el biftuoruro amónico con cada una de las matrices.

Matriz	Tiempo de excitación (seg)	µg Cu/electrodo					% Cu volatili- zado/seg
		Iniciales	En el residuo	Difundidos	Volatilizados	% Cu vola- tilizado	
Grafito	15	3,0	0,3	0,1	2,6	87	5,8
Ca ₂ O ₃	30	4,5	1,1	0,2	3,2	71	2,4
GeO ₂	30	4,0	0,4	0,1	3,5	88	2,9
MgO	20	3,5	1,3	0,2	2,0	57	2,9
ZnO	60	4,0	0,7	0,1	3,2	80	1,3

excitación están comprendidos entre 1,3 con ZnO y 5,8 con grafito, siendo bastante parecidos entre sí en los restantes casos.

En la tabla 39 se dan a conocer los compuestos identificados, mediante difracción de rayos X, en los residuos obtenidos al excitar en el arco mezclas en las relaciones 1:3:4 de CuO con bifluoruro o sulfato amónico y con cada una de las cinco matrices. Como puede observarse, el cobre se presenta en todos los casos en forma de elemento, si bien con grafito y Ga_2O_3 aparece, además, como Cu_2O , aunque cabe la posibilidad de que este óxido se forme también con otras matrices, pero la identificación resulte imposible debido a que el único espaciado intenso del mismo ($2,465 \text{ \AA}$) esté interferido por espaciados de la propia matriz (casos del GeO_2 y del ZnO). Con MgO se presentan, por otra parte, espaciados sin identificar en el sulfato amónico.

Parece deducirse, por tanto, que el CuO se va reduciendo a cobre metálico, con formación como producto intermedio de Cu_2O , y que la volatilización tiene lugar en forma de elemento. Por consiguiente, las diferencias en los porcentajes de cobre volatilizados con las diferentes matrices no parece lógico atribuir las a las reacciones químicas que tienen lugar en el cráter del electrodo, sino más bien a variaciones de tipo físico.

TABLA 39

Resultados de los análisis mediante difracción de rayos X de los residuos del cráter correspondientes al cobre.

Muestra	Matriz	Tiempo de ex- citación en el arco (seg)	Productos identificados
F_2H_4	Grafito	5	Grafito, Cu, Cu_2O
$SO_4(NH_4)_2$	Grafito	5	Grafito, Cu, Cu_2O
F_2H_4	Ga_2O_3	10	Ga_2O_3 , Cu, Cu_2O
$SO_4(NH_4)_2$	Ga_2O_3	10	Ga_2O_3 , Cu, Cu_2O
F_2H_4	GeO_2	10	GeO_2 , Cu
$SO_4(NH_4)_2$	GeO_2	10	GeO_2 , Cu
F_2H_4	MgO	15	F_2Mg , MgO, Cu
$SO_4(NH_4)_2$	MgO	20	MgO, Cu, espaciados sin identificar
F_2H_4	ZnO	15	F_2Zn , ZnO, Cu
$SO_4(NH_4)_2$	ZnO	15	ZnO, Cu

Un caso especial es el correspondiente a la matriz MgO, con la cual el tanto por ciento de cobre volatilizado en el bifluoruro amónico es sensiblemente menor que con las restantes matrices. Un balance realizado en el caso del sulfato amónico ha demostrado que durante 60 segundos la cantidad de cobre volatilizada es de 3,0 microgramos por electrodo, que representa un valor del 86%, casi idéntico al que se obtiene con grafito y GeO_2 en el bifluoruro amónico.

Para tratar de explicar el diferente comportamiento del cobre con MgO según se trate del bifluoruro o del sulfato amónico, se ha obtenido la curva de volatilización-excitación de dicho elemento en muestras de MgO, en ausencia de sales amónicas, con un contenido de 100 ppm del mismo, utilizando cargas de 35 mg. Como puede observarse en la figura 13 (curva I), se presenta un máximo bastante menor que en presencia del sulfato amónico (curva II). Por otra parte, si se opera con cargas de 17,5 mg, de forma que el volumen inicial ocupado en el cráter sea la mitad del normal, de una muestra formada por la adición de 200 ppm de cobre al producto resultante de la excitación en el arco de cargas de 35 mg de mezclas a partes iguales de sulfato amónico y MgO, el máximo de la curva de volatilización-excitación queda también reducido, según se muestra en la indicada figura 13 (curva III). De todo ello, cabe deducir que la diferencia de comportamiento del cobre entre ambas sales amónicas no puede atribuirse a varia-

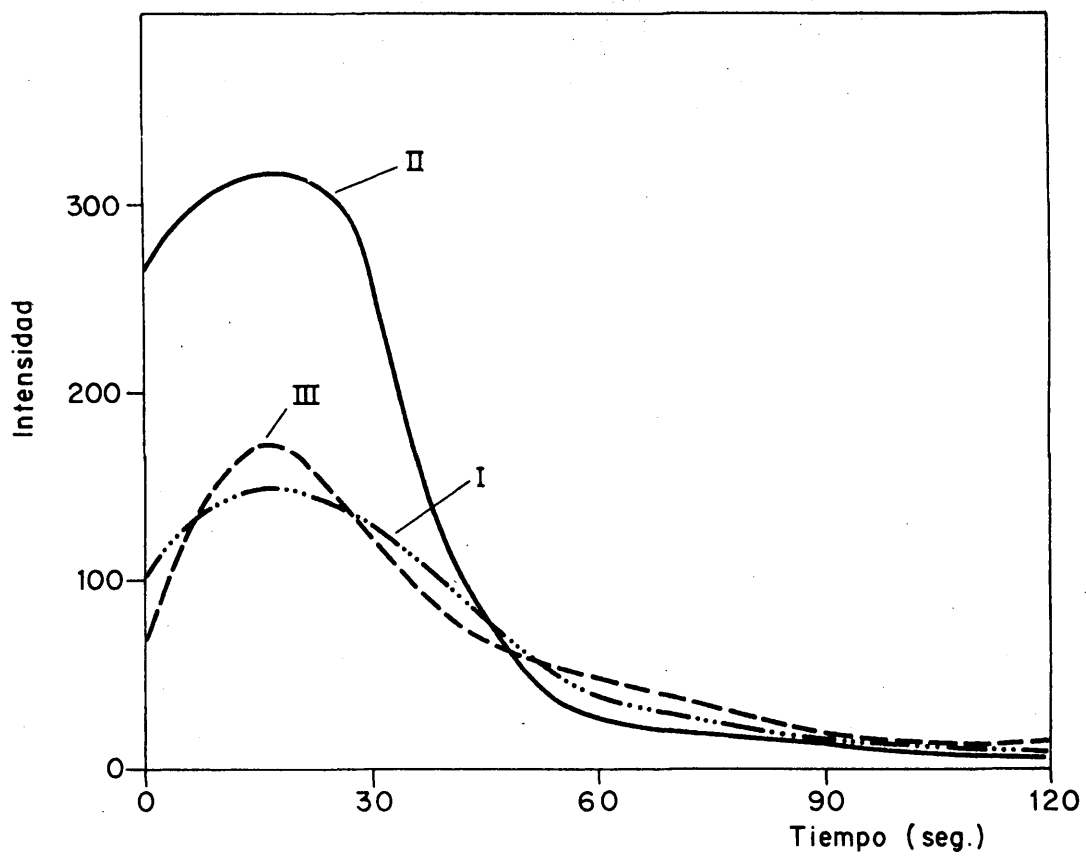


FIG.13.— CURVAS DE VOLATILIZACION—EXCITACION DEL COBRE.

ciones de naturaleza física. Puesto que en el caso del sulfato tiene lugar la formación de algún compuesto no identificado, podría deberse al mismo la mayor volatilidad del cobre.

En la tabla 40 se dan las intensidades de línea ($\text{Cu } 3274,0 \text{ \AA}$), en función del tiempo de excitación, correspondientes al difluoruro amónico con cada una de las matrices, así como los valores de las intensidades integradas y de dicha magnitud por microgramo de elemento volatilizado. Como puede observarse, con grafito, Ga_2O_3 y GeO_2 se obtienen resultados muy parecidos de intensidad/ μg volatilizado, con MgO la relación es bastante mayor, siendo máxima con ZnO .

En la tabla 41 se indican los valores del número de partículas de cobre que llegan al plasma por segundo, deducidos de la tabla anterior y de los datos de temperatura y grado de ionización recogidos en las tablas 10 y 16, respectivamente. El potencial de excitación de la línea de cobre utilizada es 3,79 eV.

A partir de los valores de la tabla 41 se han calculado las relaciones de número de partículas de cobre que han llegado al plasma que se indican en la tabla 42. De dichos valores y de las relaciones de partículas volatilizadas, se han hallado las eficiencias de transporte con relación al caso de la matriz de GeO_2 que aparecen también en dicha tabla.

TABLA 40

Intensidades de línea del cobre en función del tiempo, intensidades totales e intensidades por microgramo volatilizado.

<u>Matriz</u>	<u>Intensidad en función del intervalo de tiempo (seg)</u>					<u>Intensi- dad total</u>	<u>Intensidad total/μg Cu volatilizado</u>
	<u>0-10</u>	<u>10-20</u>	<u>20-30</u>	<u>30-40</u>	<u>40-50</u>	<u>50-60</u>	
Grafito	14,9	0,4	-	-	-	15,3	5,9
Ga ₂ O ₃	5,2	9,9	1,2	-	-	16,3	5,1
GeO ₂	9,0	8,3	2,1	-	-	19,4	5,5
MgO	13,1	1,7	1,2	-	-	16,0	8,0
ZnO	5,7	7,2	9,6	15,0	13,4	10,8	19,3

TABLA 41

Número de partículas de cobre que penetran en el plasma por segundo, expresado como $Q \cdot 10^{-4}/Cte$ en función del tiempo.

<u>Matriz</u>	<u>$Q \cdot 10^{-4}/Cte$ en función del intervalo de tiempo (seg)</u>					
	<u>0-10</u>	<u>10-20</u>	<u>20-30</u>	<u>30-40</u>	<u>40-50</u>	<u>50-60</u>
Grafito	11,8	-	-	-	-	-
Ga ₂ O ₃	0,9	2,6	0,3	-	-	-
GeO ₂	2,6	2,1	1,2	-	-	-
MgO	5,6	1,1	0,7	-	-	-
ZnO	2,8	2,8	3,6	6,3	6,5	6,5

Con ZnO como matriz se obtiene la mayor intensidad de línea por microgramo de cobre volatilizado, así como la mayor eficiencia de transporte. Igual que en el caso del aluminio, la volatilización del elemento de forma más gradual puede contribuir al valor elevado de dicha eficiencia.

TABLA 42

Relaciones entre número total de partículas de cobre y eficiencias de transporte relativas.

<u>Matrices</u>	<u>Relación entre número total de partículas.</u>		<u>Eficiencia de transporte relativa</u>
	<u>Presentes en el plasma</u>	<u>Volatilizadas</u>	
Grafito/GeO ₂	2,0	0,7	2,9
Ga ₂ O ₃ /GeO ₂	0,6	0,9	0,7
MgO/GeO ₂	1,3	0,6	2,2
ZnO/GeO ₂	4,8	0,9	5,3

4.6.4 Cromo.

De las curvas de volatilización-excitación, obtenidas a partir de muestras con un contenido de 500 ppm de cromo y empleando la línea de átomo neutro Cr 3021,6 Å, se deduce que en el bifluoruro amónico (figura 14) la intensidad del máximo es sucesivamente menor con las matrices grafito, GeO₂, ZnO, MgO y Ga₂O₃. El intervalo de tiempo transcurrido desde la iniciación del arco hasta que la intensidad se reduce prácticamente a un valor despreciable tras el máximo, es muy parecido con grafito, Ga₂O₃ y MgO, siendo mayor

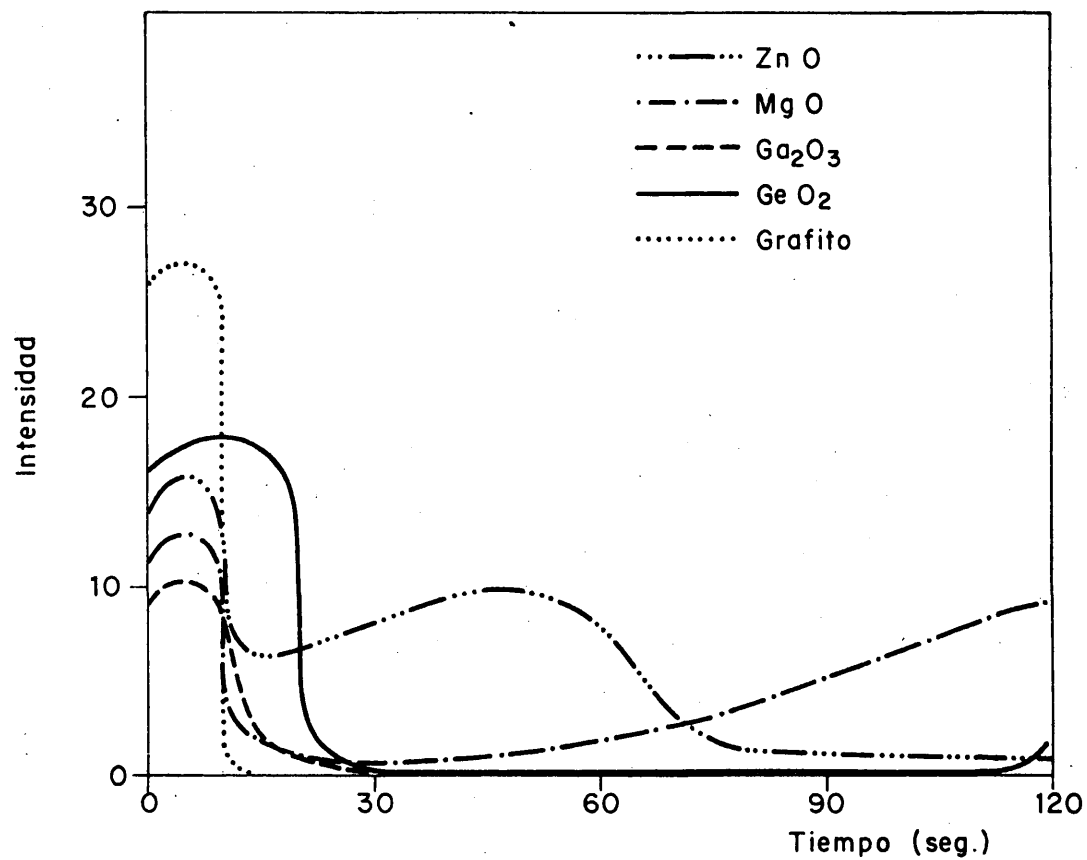


FIG.14.—CURVAS DE VOLATILIZACION—EXCITACION DEL CROMO
EN EL BIFLUORURO AMONICO.

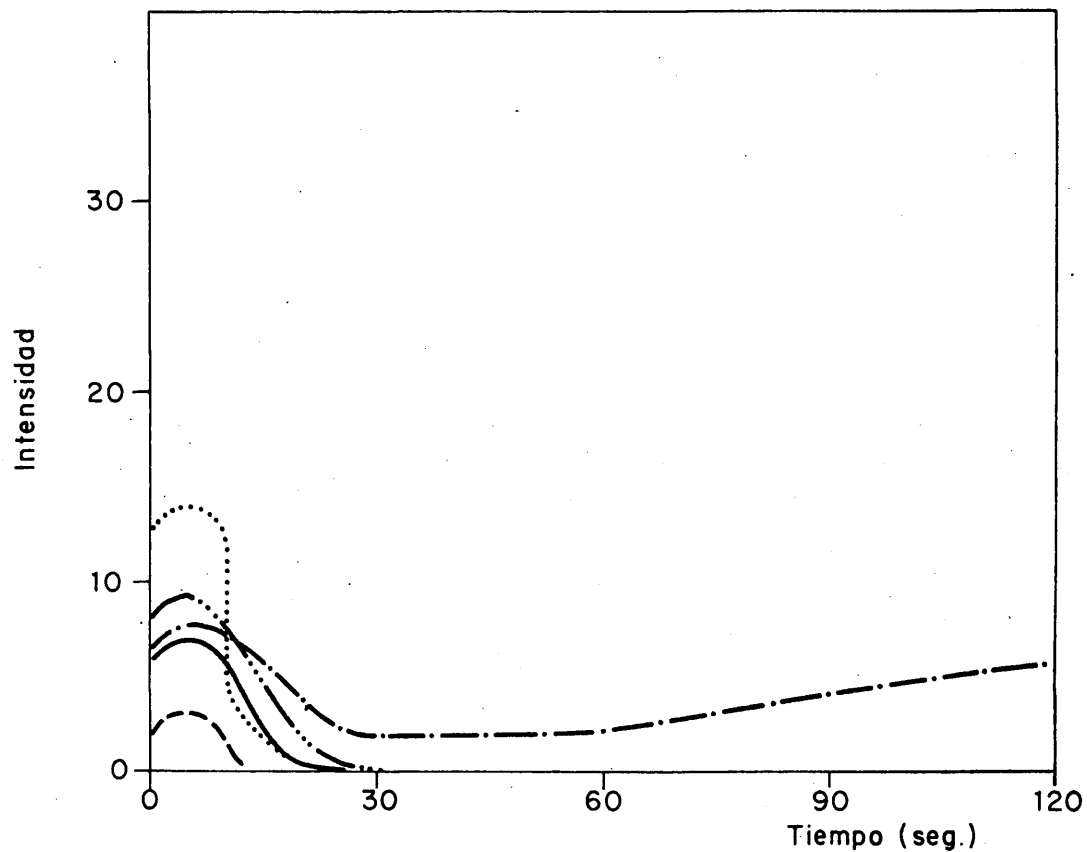


FIG.15.—CURVAS DE VOLATILIZACION—EXCITACION DEL CROMO
EN EL SULFATO AMONICO.

103

con GeO_2 y presentándose un segundo máximo muy amplio con ZnO . Con el MgO , la intensidad de línea vuelve a crecer ininterrumpidamente hasta el final del periodo de tiempo considerado en este estudio (120 segundos). Por comparación con las curvas correspondientes al sulfato amónico (figura 15), se infiere que en este último caso la intensidad de pico es menor con todas las matrices, presentándose un máximo único con el ZnO .

Del análisis de los residuos resultantes de la excitación de la muestra de bifluoruro amónico y de la determinación de los correspondientes valores de la cantidad de cromo difundido, se han deducido los resultados que vienen indicados en la tabla 43. Los tantos por ciento de elemento volatilizado están comprendidos entre 27 (matriz MgO) y 93 (matriz grafito), y los porcentajes por unidad de tiempo abarcan el intervalo de 0,9 (ZnO) a 6,2 (grafito).

En los diagramas Debye-Scherrer correspondientes a los residuos del cráter que resultan de la excitación en el arco de mezclas 1:3:4 de Cr_2O_3 , bifluoruro o sulfato amónico y matriz, se han identificado los compuestos que se especifican en la tabla 44. Ninguno de ellos es capaz de explicar las notables diferencias en los porcentajes de elemento volatilizado en el bifluoruro amónico según la matriz utilizada. Con objeto de ayudar a esclarecer esta cuestión, se

TABLA 43

Balance de cromo en el biftuoruro amónico con cada una de las matrices.

<u>µg Cr/electrodo</u>							
<u>Matriz</u>	<u>Tiempo de excitación (seg)</u>	<u>En el</u>		<u>Volatilizados</u>	<u>% Cr vola- tilizado</u>	<u>% Cr volatili- zado/seg</u>	
		<u>Iniciales</u>	<u>residuo</u>				
grafito	15	7,5	0,4	< 0,2	7,0	93	6,2
Ga ₂ O ₃	20	11,3	4,3	0,2	6,8	60	3,0
GeO ₂	30	10,0	1,6	0,8	7,6	76	2,5
MgO	20	8,8	6,2	0,2	2,4	27	1,4
ZnO	60	10,0	4,6	< 0,2	5,3	53	0,9

TABLA 44

Resultados de los análisis mediante difracción de rayos X de los residuos del cráter correspondientes al cromo.

Muestra	Matriz	Tiempo de ex- citación en el arco (seg)	Productos identificados
$F_2H_2NH_4$	Grafito	3	Grafito, Cr_2O_3
$SO_4(NH_4)_2$	Grafito	10	Grafito, Cr_2O_3 , C_2Cr_3
$F_2H_2NH_4$	Ga_2O_3	6	Ga_2O_3 , Cr_2O_3
$SO_4(NH_4)_2$	Ga_2O_3	10	Ga_2O_3 , Cr_2O_3
$F_2H_2NH_4$	GeO_2	6	GeO_2 , Cr_2O_3
$SO_4(NH_4)_2$	GeO_2	6	GeO_2 , Cr_2O_3
$F_2H_2NH_4$	MgO	4	F_2Mg , MgO, Cr_2O_3 , Cr_2O_4Mg
$SO_4(NH_4)_2$	MgO	15	MgO, Cr_2O_4Mg
$F_2H_2NH_4$	ZnO	10	ZnO, F_2Zn , Cr_2O_4Zn
$SO_4(NH_4)_2$	ZnO	10	ZnO, Cr_2O_4Zn , Cr_2O_3

106-

ha hecho un balance de cromo en el sulfato amónico, obteniéndose los valores que se indican en la tabla 45. Como puede observarse, el porcentaje de elemento volatilizado es menor que en el bifluoruro amónico con grafito, mucho menor con Ga_2O_3 , GeO_2 y ZnO y prácticamente no existe diferencia con MgO .

Para tratar de dilucidar si estas diferencias pueden ser atribuidas al hecho de que en el bifluoruro amónico la muestra asciende hacia la boca del cráter del electrodo durante los primeros segundos de excitación, facilitando así la volatilización del Cr_2O_3 , cosa que no ocurre en el sulfato amónico, se han preparado sendas muestras de F_2Cu y SO_4Cu conteniendo 500 ppm de cromo; diluyéndolas en la relación 1:1 con una de las matrices (Ga_2O_3), se ha obtenido la curva de volatilización-excitación del cromo en ambos casos, pudiendo comprobarse que, pese a que con dichas sales de cobre la carga permanece en el cráter sin ascender, con el F_2Cu se obtiene un máximo mucho más intenso que con el SO_4Cu . Por otra parte, se ha determinado por vía química el contenido de flúor en los residuos procedentes de la excitación durante 10 y 20 segundos, de la muestra de bifluoruro amónico con 500 ppm de cromo diluida con Ga_2O_3 . Dichos tiempos corresponden aproximadamente al máximo de la curva de volatilización-excitación y al momento en que la intensidad se ha reducido a un valor prácticamente despreciable. Las concentraciones halladas son 9,8 y 1,7%, respectivamente.

TABLA 45

Balance de cromo en el sulfato amónico con cada una de las matrices.

$\mu\text{g Cr/electrodo}$						
Matriz	Tiempo de excitación (seg)					
		Iniciales	En el residuo	Difundidos	Volatilizados	% Cr vola- tilizado
Grafito	20	7,5	2,0	<0,2	5,4	72
Ga_2O_3	15	11,3	9,9	0,2	1,2	11
GeO_2	30	10,0	5,4	1,8	2,8	28
MgO	30	8,8	5,8	0,5	2,5	28
ZnO	30	10,0	8,0	0,3	1,7	17
						3,6
						0,7
						0,9
						0,9
						0,6

Por todo ello, cabe pensar en la existencia de un proceso de fluoruración, es decir, en la formación parcial de un compuesto fluorurado de cromo, simple o doble (con el metal de la matriz), no detectable mediante difracción X por falta de sensibilidad o por coincidencias con los diagramas de los restantes componentes de los residuos, aunque no debe excluir se la posibilidad de un fenómeno de arrastre durante la volatilización de la matriz, especialmente en aquellos casos en que éste último proceso tiene lugar con rapidez. En cualquier caso, una vez agotado prácticamente el flúor, deja de aparecer el cromo en los espectros hasta que transcurren tiempos mucho mayores (por ejemplo 130 segundos con el Ga_2O_3) y por desgaste del electrodo la temperatura de la carga alcanza valores suficientes para que se volatilice el Cr_2O_3 .

En el caso del ZnO , la formación de F_2Zn permite suponer que el aporte del flúor necesario para la volatilización del cromo tiene lugar durante un tiempo mayor, lo que explicaría la mayor amplitud de la curva de volatilización-excitación. La determinación química del flúor en el residuo del cráter ha indicado concentraciones de 5,5 y 1%, después de tiempos de excitación de 55 y 70 segundos, respectivamente, que corresponden a grosso modo al instante en que la intensidad de línea empieza a disminuir y al momento que alcanza un valor mínimo.

Con la matriz MgO, la mayor dificultad en la descomposición del F_2Mg formado hace que sea mucho más problemático el aporte del flúor necesario para la volatilización del cromo.

La tabla 46 muestra los valores de las intensidades de línea (Cr 3021,6 Å) y de la intensidad por microgramo de cromo volatilizado. Las cantidades de esta última magnitud van creciendo en el orden de las matrices Ga_2O_3 , grafito, GeO_2 , MgO y ZnO.

De las tablas 10, 17 y 46 y habida cuenta que el potencial de excitación de la línea del cromo es 5,13 eV, se han hallado los valores del número de partículas de elemento que alcanzan el plasma por unidad de tiempo que vienen indicados en la tabla 47. Por último, en la tabla 48 se dan las relaciones entre número total de partículas y las eficiencias de transporte. Como en los casos del aluminio y del cobre, y coincidiendo también con el mayor tiempo de volatilización, con ZnO se obtiene la mayor eficiencia. Ello determina que, una vez tenidos en cuenta los factores de excitación, consecuencia de las diferencias de temperatura y de grado de ionización, dicha matriz de lugar a la mayor intensidad de línea por microgramo volatilizado.

TABLA 46

Intensidades de línea del cromo en función del tiempo, intensidades totales e intensidades por microgramo volatilizado.

<u>Matriz</u>	<u>Intensidad en función del intervalo de tiempo (seg)</u>						<u>Intensidad total/μg Cr volatilizado</u>
	<u>0-10</u>	<u>10-20</u>	<u>20-30</u>	<u>30-40</u>	<u>40-50</u>	<u>50-60</u>	
Grafito	25,1	-	-	-	-	-	3,6
Ga ₂ O ₃	9,3	3,2	-	-	-	-	1,8
GeO ₂	16,1	15,8	0,2	-	-	-	4,2
MgO	11,4	0,6	-	-	-	-	5,0
ZnO	13,9	5,8	6,4	7,7	8,4	7,4	9,4

TABLA 47

Número de partículas de cromo que penetran en el plasma por segundo, expresado como $Q \cdot 10^{-6}/Cte$, en función del tiempo.

<u>Matriz</u>	<u>$Q \cdot 10^{-6}/Cte$ en función del intervalo de tiempo (seg)</u>					
	<u>0-10</u>	<u>10-20</u>	<u>20-30</u>	<u>30-40</u>	<u>40-50</u>	<u>50-60</u>
Grafito	32,4	-	-	-	-	-
Ga_2O_3	1,3	0,3	-	-	-	-
GeO_2	6,3	4,7	0,2	-	-	-
MgO	7,8	0,7	-	-	-	-
ZnO	10,3	2,5	2,5	4,0	5,4	7,3

TABLA 48

Relaciones entre número total de partículas de cromo y eficiencias de transporte relativas.

<u>Matrices</u>	<u>Relación entre número total de partículas</u>		<u>Eficiencia de transporte relativa</u>
	<u>Presentes en el plasma</u>	<u>Volatilizadas</u>	
Grafito/ GeO_2	2,9	0,9	3,2
Ga_2O_3/GeO_2	0,1	0,9	0,1
MgO/ GeO_2	0,8	0,3	2,7
ZnO/ GeO_2	2,9	0,7	4,1

4.6.5 Hierro.

En la figura 16 se representan las curvas de variación de la intensidad con el tiempo obtenidas con una muestra de bifluoruro amónico con 1000 ppm de hierro. La línea utilizada es la de átomo ionizado 2599,4 Å. Como puede observarse, con grafito como matriz se presenta un máximo intenso, con ZnO la intensidad es algo menor, pero, como la anchura de la curva es mucho mayor, lo es también el valor integrado, y con GeO_2 , MgO y Ga_2O_3 la intensidad del máximo es bastante más reducida. Con GeO_2 y, todavía más, con MgO, la volatilización-excitación vuelve a aumentar ininterrumpidamente después de alcanzarse un valor prácticamente nulo tras el máximo.

En el caso del sulfato amónico (figura 17), la intensidad del máximo es menor que en el bifluoruro con todas las matrices, salvo el MgO, alcanzando valores muy reducidos con Ga_2O_3 , GeO_2 y ZnO. La curva correspondiente al MgO presenta, en cambio, un máximo más intenso que en el bifluoruro, el subsiguiente mínimo tarda más en aparecer (35 segundos frente a 15) y alcanza un valor no despreciable aproximadamente un tercio del máximo), volviendo a crecer la intensidad a partir de los 80 segundos.

En la tabla 49 se indican los resultados de los análisis de los residuos y de las paredes y fondo del cráter de los electrodos obtenidos al exci

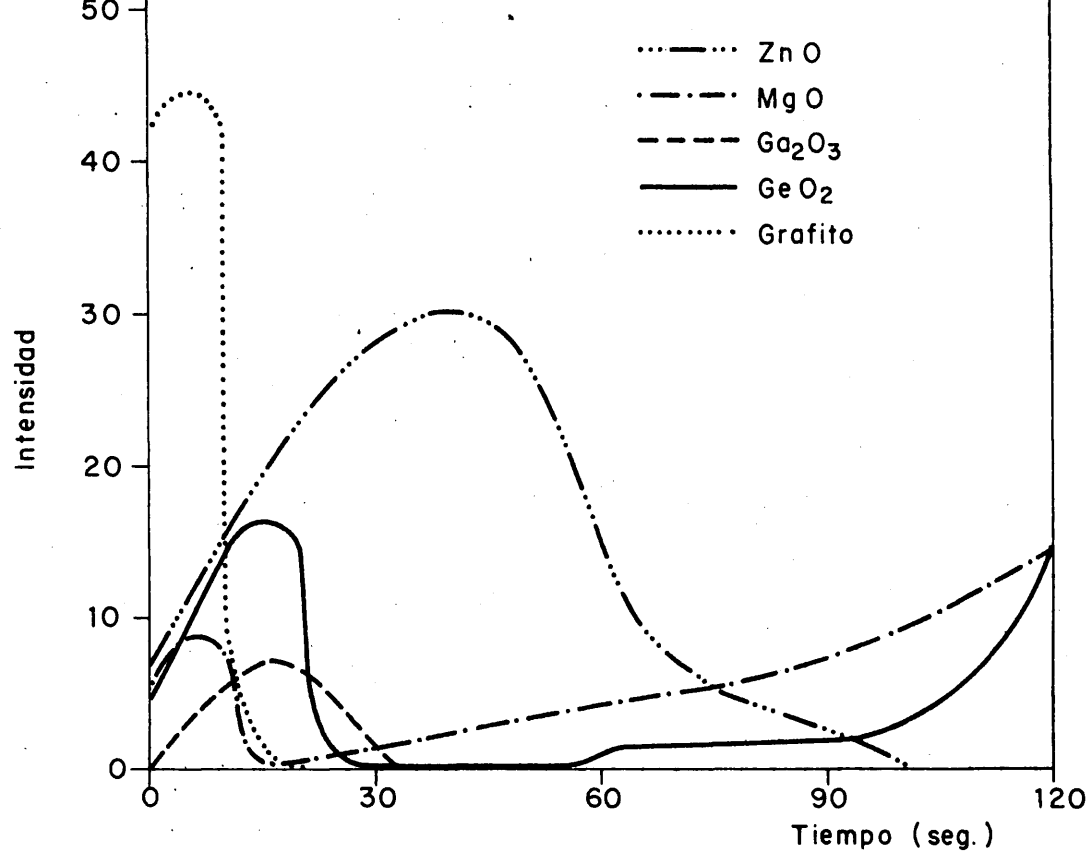


FIG.16.—CURVAS DE VOLATILIZACION—EXCITACION DEL HIERRO EN EL BIFLUORURO AMONICO.

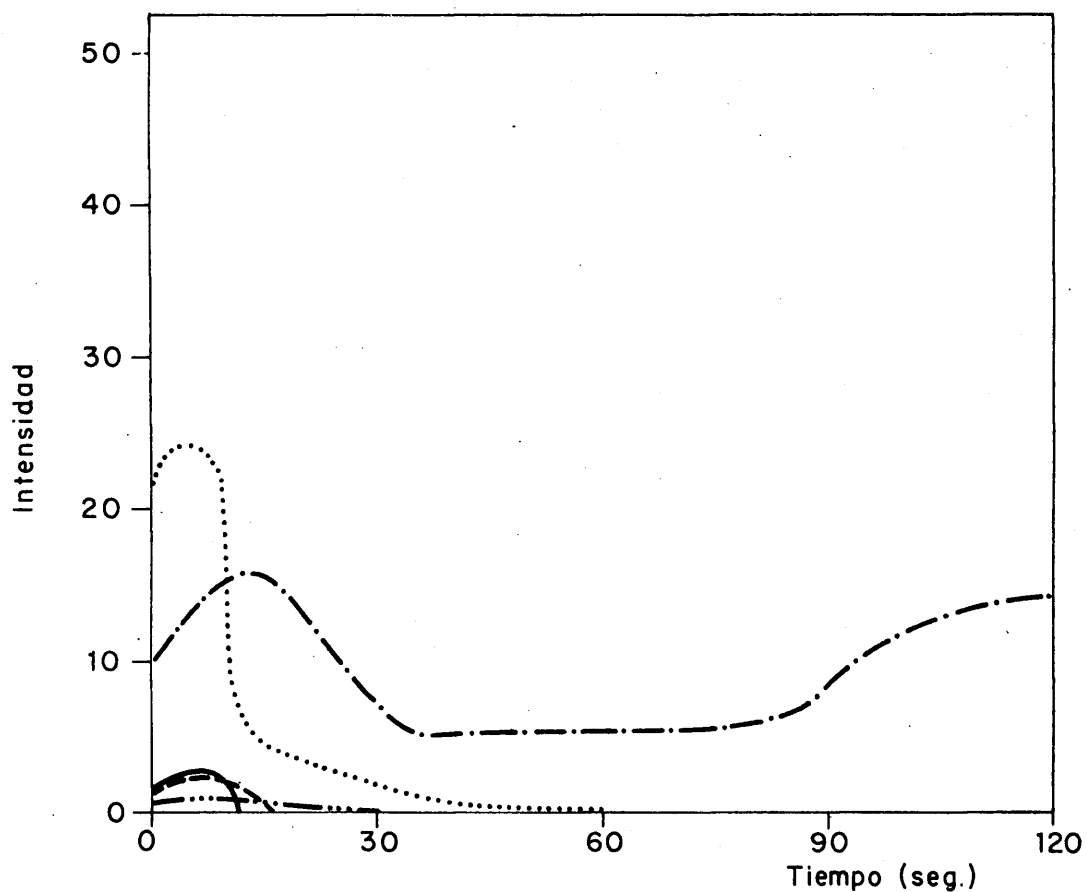


FIG.17.—CURVAS DE VOLATILIZACION—EXCITACION DEL HIERRO EN EL SULFATO AMONICO.

TABLA 49

Balance de hierro en el biftuoruro amónico con cada una de las matrices.

Matriz	Tiempo de excitación (seg)	<u>µg Fe/electrodo</u>				% Fe volati- lizado	% Fe volati- lizado/seg
		Iniciales	residuo	Difundidos	Volatilizados		
Grafito	15	15,0	2,8	< 0,1	12,1	81	5,4
Ga ₂ O ₃	30	22,5	4,1	0,1	18,3	81	2,7
GeO ₂	30	20,0	4,3	3,7	12,0	60	2,0
MgO	20	17,5	14,6	1,0	1,9	11	0,6
ZnO	60	20,0	5,2	0,9	13,9	70	1,2

tar una muestra de bifluoruro amónico conteniendo 1.000 ppm de hierro. Se dan a conocer, asimismo, los porcentajes de elemento volatilizado, que están comprendidos entre el 11% con MgO y el 81% con grafito y Ga_2O_3 , y los porcentajes por segundo, que van desde 0,6 con MgO a 5,4 con grafito.

Para la obtención de los diagramas de difracción de los residuos correspondientes a la excitación en el arco de mezclas 1:3:4, se ha utilizado como radiación la K_α del cobalto (longitud de onda 1,79 Å), utilizando un filtro de hierro. La razón de ello es que la línea K_α del cobre, empleada en los casos precedentes, excita la fluorescencia del hierro, puesto que la discontinuidad de absorción K de este elemento corresponde a una longitud de onda de 1,74 Å y la radiación del cobre (1,54 Å) es intensamente absorbida, dando lugar la consiguiente radiación secundaria emitida a un ennegrecimiento total de la película detectora. Puesto que la radiación del cobalto no tiene energía suficiente para su absorción por el hierro, con su empleo no se presenta dicho problema. En la tabla 50 se dan a conocer los productos identificados por este procedimiento. Como puede observarse, en el bifluoruro amónico tiene lugar la formación de F_2Fe con grafito y Ga_2O_3 , lo que podría ocurrir también con ZnO, pero no resulta comprobable debido a coincidencias

TABLA 50

Resultados de los análisis mediante difracción de rayos X de los residuos del cráter correspondientes al hierro.

Muestra	Matriz	Tiempo de ex- citación en el arco (seg)	Productos identificados
F_2HNH_4	Grafito	5	Grafito, FeO_3 , FeO_3 , F_2Fe
$SO_4(NH_4)_2$	Grafito	5	Grafito, FeO_3 , FeO_3
F_2HNH_4	Ga_2O_3	15	Ga_2O_3 , FeO_3 , FeO_3 , F_2Fe
$SO_4(NH_4)_2$	Ga_2O_3	15	Ga_2O_3 , FeO_3 , FeO_3
F_2HNH_4	GeO_2	5	GeO_2 , $F_6Ge(NH_4)_2$, FeO_3
$SO_4(NH_4)_2$	GeO_2	5	GeO_2 , FeO_3
F_2HNH_4	MgO	5	MgO, F_2Mg , FeO_3
$SO_4(NH_4)_2$	MgO	8	MgO, SO_4Mg , FeO_3
F_2HNH_4	ZnO	15	ZnO, F_2Zn , FeO_3
$SO_4(NH_4)_2$	ZnO	25	ZnO, FeO

con los espaciados del F_2Zn . Para tratar de aclarar esta cuestión, así como explicar los porcentajes volatilizados con GeO_2 y MgO , se ha realizado un balance de hierro volatilizado en el sulfato amónico. En la tabla 51 vienen indicados los resultados obtenidos. Por comparación con la tabla 49, se infiere que el porcentaje de elemento volatilizado es menor que en el bifluoruro amónico con grafito y mucho menor con Ga_2O_3 , GeO_2 y ZnO , ocurriendo lo contrario con MgO .

De todo lo anterior se deduce que la volatilización del hierro en el bifluoruro amónico tiene lugar en forma de F_2Fe con grafito, Ga_2O_3 y, posiblemente, con ZnO . En cuanto al GeO_2 , puede suponerse, como ya se indicó en el estudio correspondiente al cromo, la existencia de un proceso de fluoruración parcial del hierro, no detectable mediante difracción por falta de sensibilidad, o bien de un proceso de arrastre durante la volatilización, en forma de compuesto fluorurado, de la propia matriz.

Por último, con MgO queda excluida la posibilidad de fluoruración del hierro por la gran estabilidad del F_2Mg formado. Se han realizado unas experiencias semejantes a las descritas en el caso del cobre, operando en una de ellas con una muestra de MgO conteniendo 500 ppm de hierro, sin adición de sales amónicas, con cargas de 35 mg, y otra, con la muestra resultante de la adición de 1000 ppm de hierro al producto obtenido al someter a la acción del arco

TABLA 51

Balance de hierro en el sulfato amónico con cada una de las matrices.

<u>Matriz</u>	<u>Tiempo de excitación (seg.)</u>	<u>µg Fe/electrodo</u>					<u>% Fe volati- lizado/seg</u>
		<u>Iniciales</u>	<u>En el residuo</u>	<u>Difundidos</u>	<u>Volatilizados</u>	<u>% Fe vola- tilizado</u>	
Grafito	20	15,0	5,9	0,1	9,0	60	3,0
Ga ₂ O ₃	15	22,5	18,3	1,2	3,0	13	0,9
GeO ₂	15	20,0	12,7	6,6	0,7	4	0,3
MgO	30	17,5	9,3	1,2	7,0	40	1,3
ZnO	20	20,0	19,0	0,9	0,1	0,5	0,03

mezclas 1:1 de sulfato amónico y MgO, utilizando en la excitación subsiguiente cargas de 17,5 mg. Según puede observarse en la figura 18 (curvas I y II, respectivamente), que el mayor tanto por ciento volatilizado en el caso del sulfato amónico (curva III) no puede atribuirse a un efecto físico ni a la formación de un compuesto sulfurado. Por lo tanto, no encontramos explicación a dicho comportamiento.

En la tabla 52 se indican las intensidades parciales de la línea Fe 2599,4 en los diferentes intervalos de tiempo, las intensidades totales y los valores por microgramo de elemento volatilizado, estando estos últimos comprendidos entre 0,8 con Ga₂O₃ y 9,8 con ZnO.

Teniendo en cuenta que la línea utilizada es de átomo ionizado, aplicando las expresiones dadas en el apartado 4.1 se tendrá:

$$Q_i = \text{Cte.} \frac{10^{\alpha_i} I_i 10^{5040V/T_i}}{\alpha_i}$$

A partir de esta fórmula, tomando los valores de la temperatura del plasma indicados en la tabla 10 y del grado de ionización del hierro que se dan a conocer en la tabla 18, y teniendo en cuenta el potencial de excitación de la línea utilizada (4,77 eV), se han deducido los números de partículas de elemento que llegan al plasma por segundo que se indican en la tabla 53.

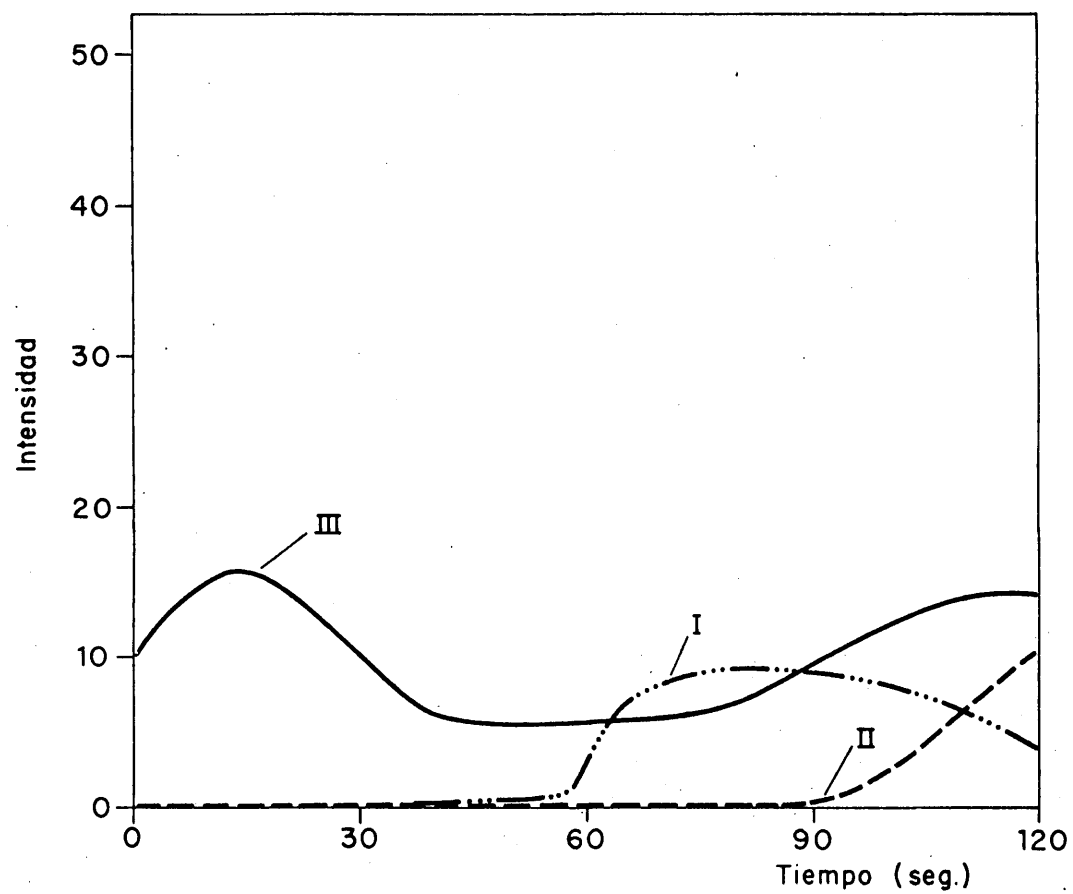


FIG.18.— CURVAS DE VOLATILIZACION—EXCITACION DEL HIERRO.

TABLA 52

Intensidades de línea del hierro en función del tiempo, intensidades totales e intensidades por microgramo volatilizado.

<u>Matriz</u>	<u>Intensidad en función del intervalo de tiempo (seg)</u>						<u>Intensidad total/μg Fe volatilizado</u>
	<u>0-10</u>	<u>10-20</u>	<u>20-30</u>	<u>30-40</u>	<u>40-50</u>	<u>50-60</u>	
Grafito	44,4	-	-	-	-	-	44,4
Ga ₂ O ₃	2,7	7,6	4,0	-	-	-	14,3
GeO ₂	8,3	15,8	0,8	-	-	-	24,9
MgO	7,6	1,5	-	-	-	-	9,1
ZnO	12,7	18,8	26,0	28,3	29,4	20,5	135,7
							3,7
							0,8
							2,1
							4,8
							9,8

TABLA 53

Número de partículas de hierro que penetran en el plasma por segundo, expresado como $Q \cdot 10^{-5}/\text{Cte}$, en función del tiempo.

Matriz	$Q \cdot 10^{-5}/\text{Cte}$ en función del intervalo de tiempo (seg)					
	0-10	10-20	20-30	30-40	40-50	50-60
Grafito	21,4	-	-	-	-	-
Ga_2O_3	1,2	9,8	2,8	-	-	-
GeO_2	3,6	5,3	0,3	-	-	-
MgO	3,9	1,0	-	-	-	-
ZnO	5,4	4,5	6,0	7,8	10,0	10,0

TABLA 54

Relaciones entre número total de partículas de hierro y eficiencias de transporte relativas.

Matrices	Relación entre número total de partículas		Eficiencia de transporte relativa
	Presentes en el plasma	Volatilizadas	
Grafito/ GeO_2	2,3	1,0	2,3
$\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{GeO}_2$	1,5	1,5	1,0
MgO/ GeO_2	0,5	0,2	2,5
ZnO/ GeO_2	4,8	1,2	4,0

En la tabla 54 se incluyen las eficiencias de transporte obtenidas utilizando como referencia la correspondiente al GeO_2 . Como en casos anteriores, con ZnO se obtiene el valor mayor, lo que explica la elevada cuantía de la intensidad de línea por microgramo volatilizado.

4.6.6 Manganeso.

Mediante el empleo de una muestra de bifluoruro amónico con un contenido de 200 ppm de este elemento, se han obtenido las correspondientes curvas de volatilización-excitación (figura 19), utilizando para ello la línea de átomo ionizado $\text{Mn } 2576, 1 \text{ \AA}$. Con grafito se obtiene un máximo de gran intensidad, después del cual el valor de ésta decrece rápidamente, de forma que a los 15 segundos puede considerarse despreciable, con Ga_2O_3 y GeO_2 el máximo es reducido, produciéndose un nuevo aumento de la intensidad después de tiempos superiores a los 60 segundos, mientras que con MgO y ZnO el área abarcada por la curva es muy grande, debido a su gran amplitud unida a un valor de pico intermedio.

Cuando se opera con sulfato amónico (figura 20), el máximo es insignificante con Ga_2O_3 , GeO_2 y ZnO , con grafito es bastante menor que en el bifluoruro, aunque el tiempo abarcado por la curva es mayor, y siendo las diferencias poco importantes con MgO , si bien después del máximo la intensidad disminuye con mayor rapidez con esta sal amónica.

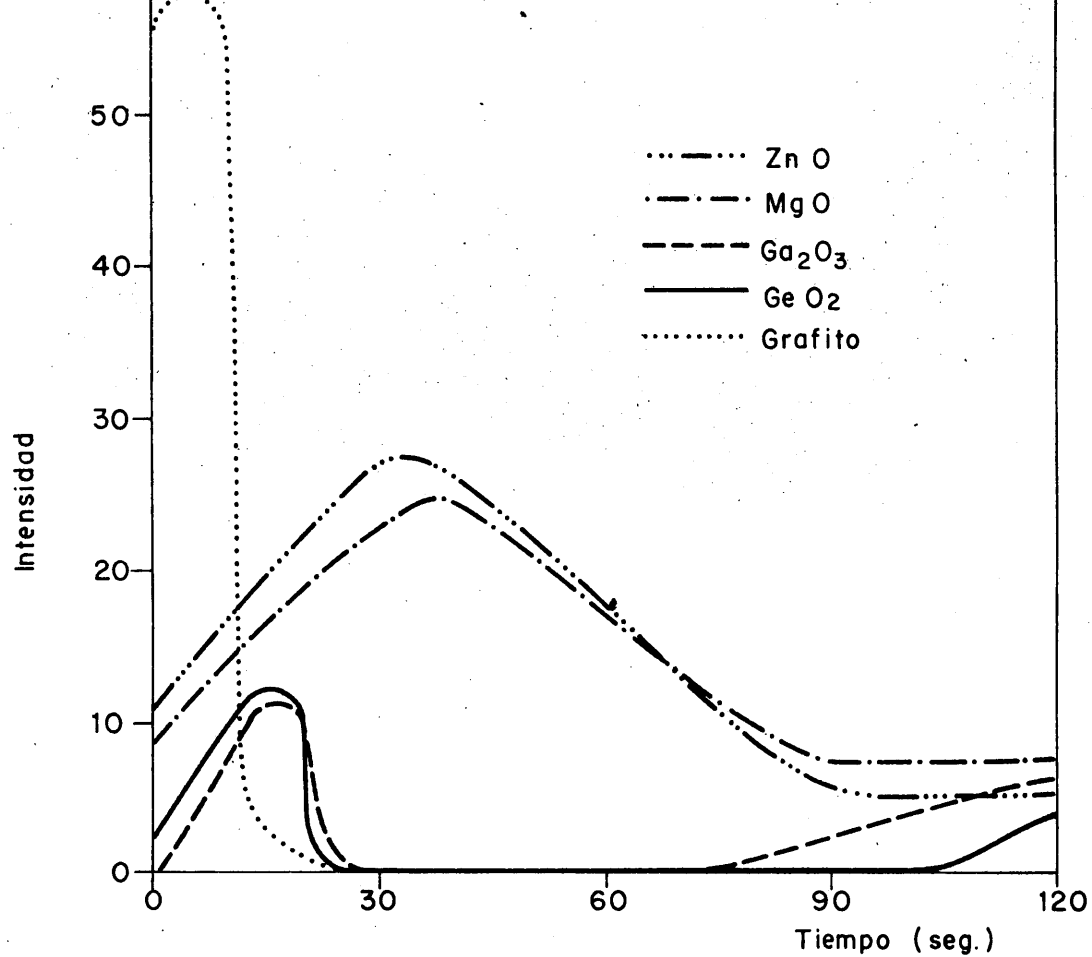


FIG.19.—CURVAS DE VOLATILIZACION—EXCITACION DEL MANGANESO EN EL BIFLUORURO AMONICO.

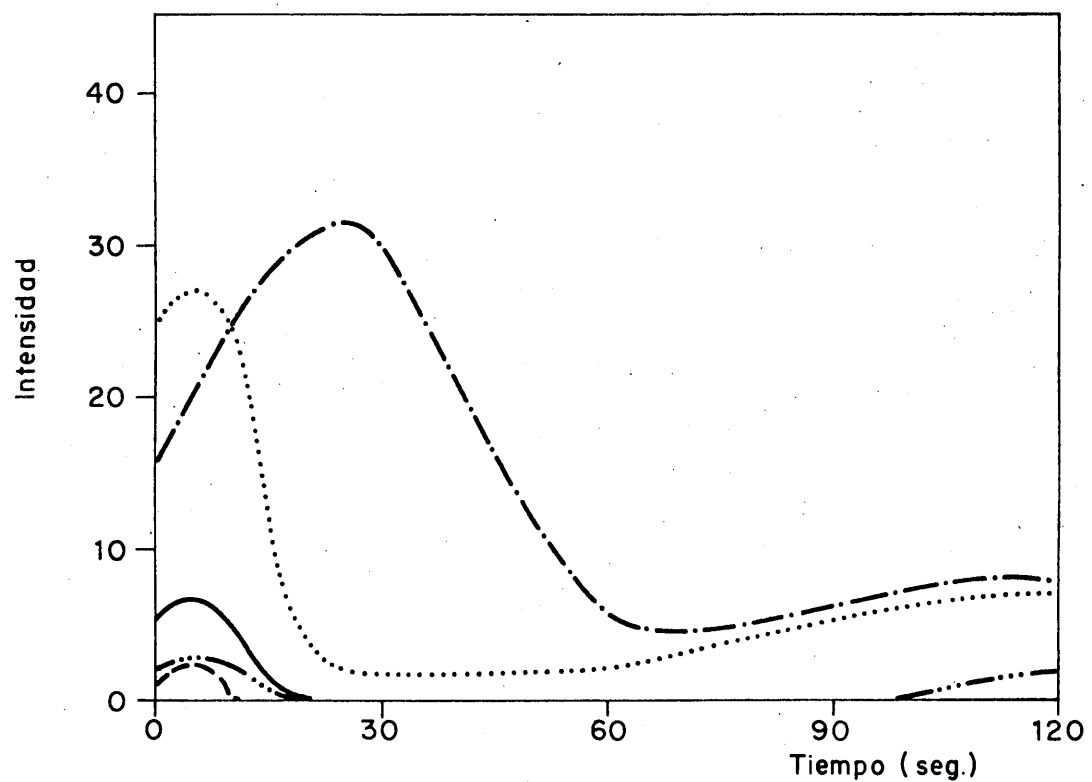


FIG.20.—CURVAS DE VOLATILIZACION—EXCITACION DEL MANGANESO EN EL SULFATO AMONICO.

A partir de la muestra de bifluoruro amónico con 200 ppm de manganeso, se ha realizado el balance de dicho elemento, cuyos resultados vienen indicados en la tabla 55. Los valores de los tantos por ciento volatilizadas son parecidos con MgO y ZnO (57 y 63%, respectivamente), mayores con Ga_2O_3 y GeO_2 (76 y 78%) y mucho mayores con grafito (97%), ocurriendo lo mismo con los correspondientes porcentajes por unidad de tiempo.

Mediante difracción de rayos X, utilizando en este caso la radiación $\text{K}\alpha$ del cobre, se han identificado los compuestos que se indican en la tabla 56. En el fibluoruro amónico tiene lugar la formación de F_2Mn con grafito, Ga_2O_3 y GeO_2 , mientras que con MgO y ZnO se presentan espaciados intensos no tabulados que no aparecen cuando se opera con mezclas de una parte de Mn_3O_4 y tres de MgO y de una parte de Mn_3O_4 y tres de ZnO , excitadas en el arco durante 20 y 15 segundos, respectivamente. Ello induce a pensar que pueden corresponder a compuestos fluorurados de magnesio y manganeso y de cinc y manganeso. También se presentan espaciados sin identificar, en este caso además de los correspondientes al F_2Mn , con la matriz GeO_2 , espaciados ausentes en los diagramas de difracción de mezclas de los correspondientes óxidos de manganeso y germanio en la relación 1:3, excitados en el arco durante 10 segundos, por lo que posiblemente serán debiu

TABLA 55

Balance de manganeso en el biftuoruro amónico con cada una de las matrices.

		µg Mn/electrodo					
Matriz	Tiempo de excitación (seg)	En el		Volatilizados	% Mn volati lizado	% Mn volati lizado/seg.	
		Iniciales	residuo				
Grafito	15	3,0	0,05	<0,1	2,9	97	6,5
Ga ₂ O ₃	30	4,5	1,0	<0,1	3,4	76	2,5
GeO ₂	30	4,0	0,7	0,2	3,1	78	2,6
MgO	60	3,5	1,4	<0,1	2,0	57	1,0
ZnO	60	4,0	1,4	<0,1	2,5	63	1,1

TABLA 56

Resultados de los análisis mediante difracción de rayos X de los residuos del cráter correspondientes al manganeso.

Muestra	Matriz	Tiempo de excitación en el arco (seg)	Productos identificados
F_2HNH_4	Grafito	5	Grafito, F_2Mn , MnO_3
$SO_4(NH_4)_2$	Grafito	5	Grafito, MnO , MnO_3
F_2HNH_4	Ga_2O_3	7	Ga_2O_3 , F_2Mn
$SO_4(NH_4)_2$	Ga_2O_3	10	Ga_2O_3 , MnO_3
F_2HNH_4	GeO_2	10	F_2Mn , GeO_2 , espaciados sin identificar
$SO_4(NH_4)_2$	GeO_2	10	GeO_3Mn , GeO_2 , MnO_3
F_2HNH_4	MgO	20	F_2Mg , MgO , MnO , espaciados sin identificar
$SO_4(NH_4)_2$	MgO	20	MgO , SMn
F_2HNH_4	ZnO	15	ZnO , F_2Zn , espaciados sin identificar
$SO_4(NH_4)_2$	ZnO	30	ZnO , MnO

dos a un compuesto fluorurado de ambos elementos. En el sulfato amónico, el manganeso aparece como óxido (Mn_3O_4 o MnO) con grafito, Ga_2O_3 y ZnO , como GeO_3Mn con GeO_2 y como SMn con MgO .

De todo lo anterior, puede deducirse que en el bifluoruro amónico con grafito se volatiliza prácticamente todo el manganeso en forma de fluoruro; con Ga_2O_3 lo hace también así una gran parte de dicho elemento, y posteriormente el resto, con toda probabilidad en forma de óxido; con GeO_2 , aparte de la presencia de una pequeña proporción de un compuesto fluorurado doble, ocurre algo semejante; por último, con MgO y ZnO el posible compuesto fluorurado doble se va volatilizando como tal o se va descomponiendo lentamente, dando lugar a F_2Mn , lo que explicaría la amplitud de las curvas de volatilización-excitación y los porcentajes volatilizados durante 60 segundos.

En la tabla 57 se detalla el balance realizado para conocer los porcentajes de manganeso volatilizado en el sulfato amónico. Como puede observarse, el valor obtenido es menor que en el bifluoruro amónico con grafito, mucho menor con Ga_2O_3 , GeO_2 y ZnO , como consecuencia de la presencia del elemento en el electrodo en forma de óxido, y, por el contrario, se obtiene un resultado bastante mayor en el sulfato con MgO , sin duda debido a la formación de SMn , que sublima a 1375°C , con lo que durante los 60 segundos considerados ha abandonado el cráter del electrodo una mayor cantidad de elemento.

TABLA 57

Balance del manganeso en el sulfato amónico con cada una de las matrices.

Matriz	Tiempo de excitación (seg)	$\mu\text{g Mn/electrodo}$					% Mn volatili- zado/seg
		Iniciales	En el residuo	Difundidos	Volatilizados	% Mn vola- tilizado	
Grafito	20	3,0	0,8	< 0,1	2,1	70	3,5
Ga_2O_3	15	4,5	3,2	< 0,1	1,2	27	1,8
GeO_2	20	4,0	3,0	0,2	0,8	20	1,0
MgO	60	3,5	0,6	< 0,1	2,8	80	1,3
ZnO	30	4,0	3,7	0,1	0,2	5	0,2

La tabla 58 contiene las intensidades de línea ($\text{Mn } 2576,1 \text{ \AA}$, de átomo ionizado) obtenidas en el caso del bifluoruro amónico, así como las intensidades por microgramo de elemento volatilizado, que abarcan el intervalo comprendido entre 4,7 (matriz Ga_2O_3) y 63,6 (matriz MgO).

A partir de las tablas 10, 19 y 58 y del potencial de excitación de la línea de manganeso (4,81 eV), se han deducido los valores de Q/Cte que se indican en la tabla 59. En la tabla 60 se indican las eficiencias de transporte relativas obtenidas, proporcionando los mejores resultados las dos matrices con las que la volatilización del manganeso tiene lugar con mayor lentitud: MgO y ZnO . A pesar de ser muy superior dicha eficiencia con la primera de ellas, las diferencias en la temperatura del plasma y en el grado de ionización del elemento determinan que las intensidades de línea por microgramo volatilizado sean muy parecidas.

TABLA 58

Intensidades de línea del manganeso en función del tiempo, intensidades totales e intensidades por microgramo volatilizado.

Matriz	Intensidad en función del intervalo de tiempo (seg)						Intensidad total/ μg Mn volatilizado
	0-10	10-20	20-30	30-40	40-50	50-60	
Grafito	65,6	-	-	-	-	-	22,6
Ga_2O_3	2,8	10,9	2,4	-	-	-	4,7
GeO_2	8,5	13,4	0,7	-	-	-	7,3
MgO	13,8	19,0	23,1	26,2	25,0	20,0	63,6
ZnO	15,9	21,3	26,9	30,0	27,0	20,9	56,8

TABLA 59

Número de partículas de manganeso que penetran en el plasma por segundo, expresado como $Q \cdot 10^{-5}/Cte$, en función del tiempo

Matriz	Q.10 ⁻⁵ /Cte en función del intervalo de tiempo (seg)					
	0-10	10-20	20-30	30-40	40-50	50-60
Grafito	37,2	-	-	-	-	-
Ga ₂ O ₃	1,3	11,8	1,7	-	-	-
GeO ₂	4,3	5,3	0,4	-	-	-
MgO	8,5	14,8	18,7	27,6	28,9	21,0
ZnO	8,0	6,0	7,4	9,8	11,5	12,6

TABLA 60

Relaciones entre número total de partículas de manganeso y eficiencias de transporte relativas

Matrices	Relación entre número total de partículas		Eficiencia de transporte relativa
	Presentes en el plasma	Volatilizadas	
Grafito/GeO ₂	3,7	0,9	4,1
Ga ₂ O ₃ /GeO ₂	1,5	1,1	1,4
MgO/GeO ₂	12,0	0,7	17,1
ZnO/GeO ₂	5,5	0,8	6,9

4.6.7. Molibdeno.

En las figuras 21 y 22 se representan las curvas de volatilización-excitación de este elemento en bifluoruro y sulfato amónico, respectivamente, con las diferentes matrices. La línea utilizada es la de átomo neutro Mo 3132,6 Å y la concentración de elemento 100 ppm. En el bifluoruro amónico se presenta un máximo intenso con Ga_2O_3 , y máximos menores con las restantes matrices, siendo muy grande la amplitud de la curva, y por tanto la intensidad integrada, con ZnO. En cuanto al sulfato amónico, la intensidad de pico es prácticamente menor que en el bifluoruro con todas las matrices, si bien con MgO el área integrada de ambas curvas es casi idéntica.

En la tabla 61 se dan los resultados de los análisis del molibdeno, tanto del remanente en los resíduos del cráter como del difundido en el propio electrodo al excitar, durante los tiempos que se indican, la muestra de bifluoruro amónico con un contenido de 100 ppm de dicho elemento. Los correspondientes porcentajes volatilizados están comprendidos entre 39 con MgO y 96 con Ga_2O_3 , y los porcentajes por unidad de tiempo entre 1,5 con ZnO y 5,3 con grafito.

La tabla 62 da a conocer los productos identificados mediante difracción de rayos X en los residuos procedentes de la excitación en el arco de las

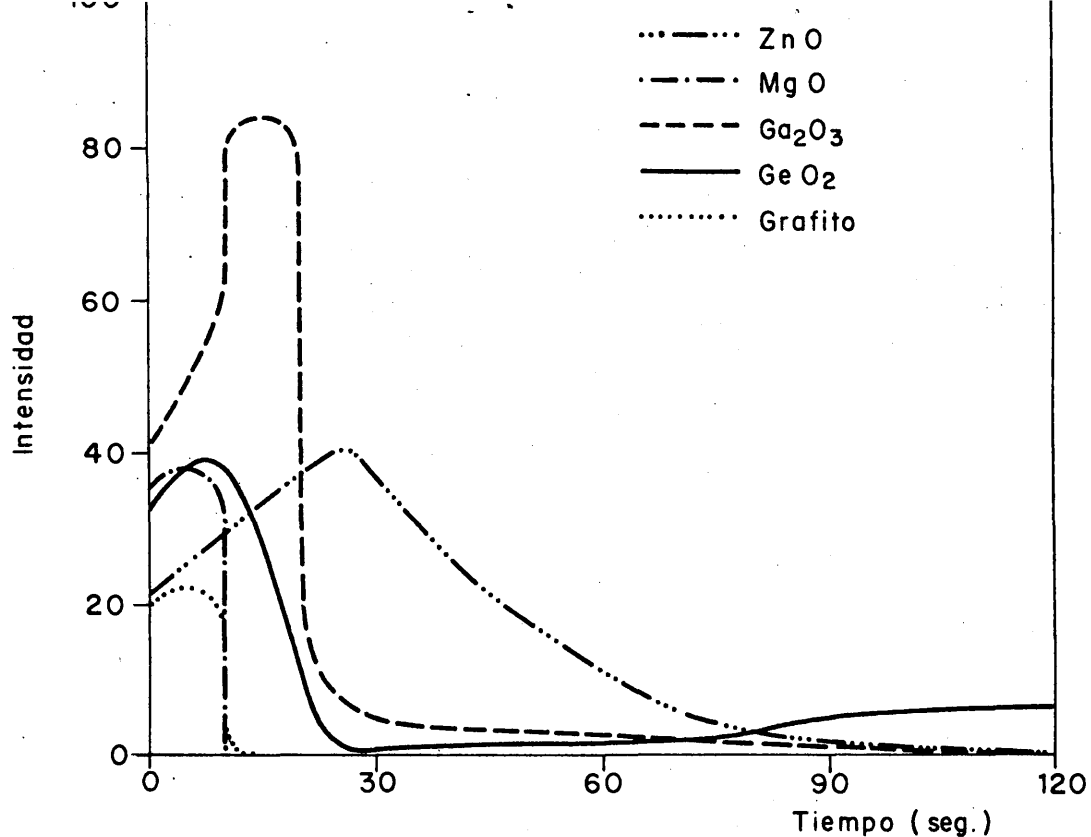


FIG.21.—CURVAS DE VOLATILIZACION—EXCITACION DEL MOLIBDENO EN EL BIFLUORURO AMONICO.

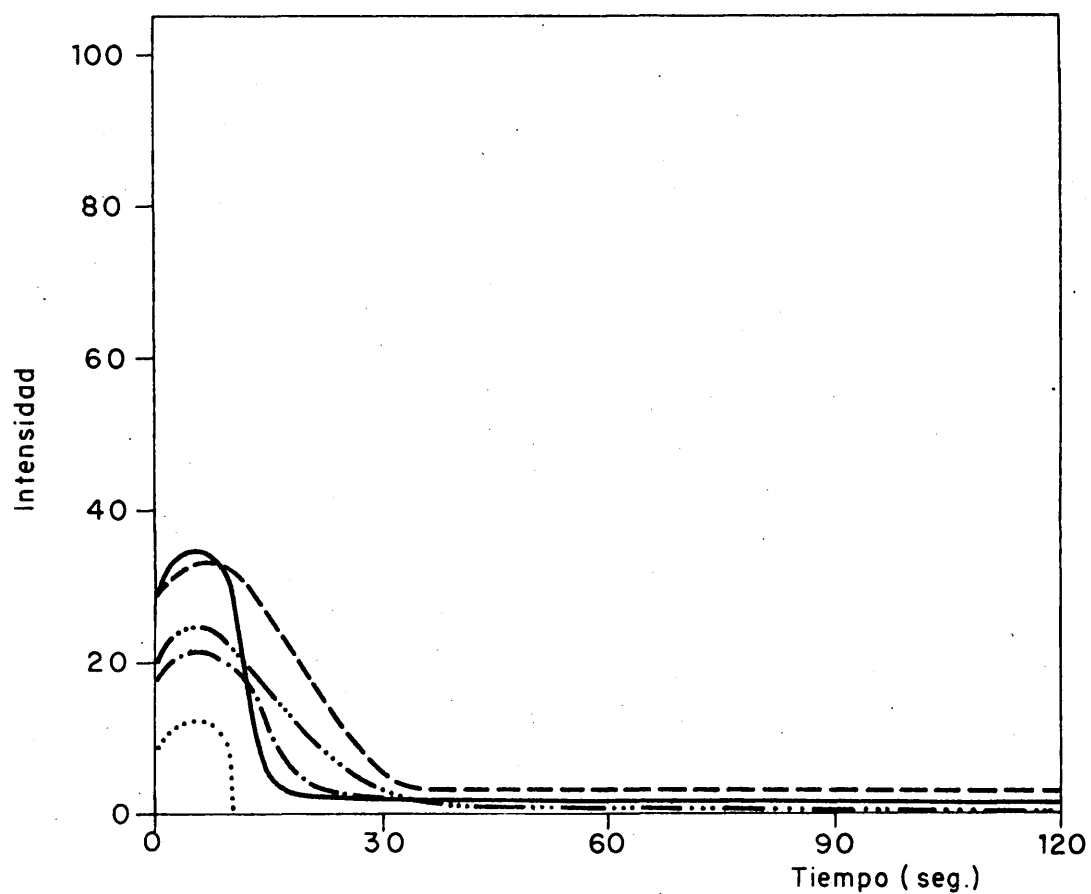


FIG.22.—CURVAS DE VOLATILIZACION—EXCITACION DEL MOLIBDENO EN EL SULFATO AMONICO.

TABLA 61

Balance de molibdeno en el biftuoruro amónico con cada una de las matrices.

Matriz	Tiempo de excitación (seg)	µg Mo/electrodo					% Mo volatili- zado / seg
		Iniciales	En el residuo	Difundidos	Volatilizados	% Mo vola- tilizado	
Grafito	15	1,5	0,2	0,1	1,2	80	5,3
Ga ₂ O ₃	30	2,3	0,02	0,1	2,2	96	3,2
GeO ₂	30	2,0	0,03	0,5	1,5	75	2,5
MgO	10	1,8	1,0	0,1	0,7	39	3,9
ZnO	60	2,0	0,1	0,1	1,8	90	1,5

TABLA 62

Resultados de los análisis mediante difracción de rayos X de los residuos del cráter correspondientes al molibdeno.

Muestra	Matriz	Tiempo de ex citación en el arco (seg)	Productos identificados
F_2HNH_4	Grafito	5	Grafito, MoO_3 , MoO_2
$SO_4(NH_4)_2$	Grafito	5	Grafito, MoO_3 , MoO_2
F_2HNH_4	Ga_2O_3	5	Ga_2O_3 , espaciados sin identificar
$SO_4(NH_4)_2$	Ga_2O_3	5	Ga_2O_3 , MoO_2 , MoO_3
F_2HNH_4	GeO_2	12	MoO_2 , Mo_3Ge , GeO_2
$SO_4(NH_4)_2$	GeO_2	5	GeO_2 , MoO_2 , MoO_3
F_2HNH_4	MgO	5	F_2Mg , MgO, MoO_2 , MoO_3
$SO_4(NH_4)_2$	MgO	5	MgO, SO_4Mg , MoO_3 , MoO_2
F_2HNH_4	ZnO	10	F_2Zn , ZnO, MoO_2 , espaciados sin identificar
$SO_4(NH_4)_2$	ZnO	3	SO_4Zn , MoO_3 , MoO_2

mezclas de MoO_3 en la relación 1:3:4, tanto con el bifluoruro como con el sulfato amónico. Según puede observarse, el molibdeno se encuentra como MoO_3 o MoO_2 en todos los casos, salvo con bifluoruro amónico y Ga_2O_3 . En estas circunstancias, y lo mismo cuando se trata de dicha sal amónica con ZnO , aparecen espaciados sin identificar, que no se presentan cuando se opera con el sulfato.

Un balance del molibdeno volatilizado en el sulfato amónico, cuyos resultados se indican en la tabla 63, muestra que los porcentajes son mucho menores que en el bifluoruro amónico con todas las matrices, salvo el MgO , que da lugar a valores semejantes.

De los datos anteriores, y habida cuenta de que el F_6Mo tiene un punto de ebullición de 36°C , por lo que no puede ser detectado en los residuos del cráter, hay que suponer que en el bifluoruro amónico tiene lugar una fluoruración del molibdeno, tras la cual el hexafluoruro abandona inmediatamente el electrodo. Con Ga_2O_3 y ZnO se forma probablemente un compuesto fluorurado doble no identificado, que se volatiliza como tal o previa descomposición en los correspondentes fluoruros simples. Parte del elemento se volatiliza también en forma de MoO_3 , que sublima por debajo de su punto de fusión (795°C), directamente o por dissociación del MoO_2 en MoO_3 y Mo . Con la matriz MgO

TABLA 63

Balance de molibdeno en el sulfato amónico con cada una de las matrices.

		$\mu\text{g Mo/electrodo}$				
Matriz	Tiempo de excitación (seg)	En el		% Mo volatili- zados	% Mo volati- lizado	% Mo volati- zado/seg
		Iniciales	residuo			
Grafito	20	1,5	0,6	<0,1	53	2,7
Ga_2O_3	30	2,3	1,7	0,1	22	0,7
GeO_2	20	2,0	0,3	1,2	25	1,3
MgO	30	1,8	1,1	0,1	33	1,1
ZnO	30	2,0	1,1	0,5	20	0,7

la fracción de molibdeno que puede fluorurarse es mínima, debido a la reacción que tiene lugar inicialmente al mezclar el bifluoruro amónico con dicho compuesto y a la dificultad de descomposición del F_2Mg formado. Por ello, en este caso, como cuando se trata del sulfato amónico con cualquiera de las matrices, el molibdeno sólo se volatilizará en forma de óxido. Los diagramas de difracción obtenidos después del máximo de las curvas de volatilización-excitación muestran que se encuentra en forma de elemento, como producto final del proceso de reducción de los óxidos y de la disociación del MoO_2 . El elevado punto de ebullición del mismo ($3700^{\circ}C$) da lugar a que tarde mucho en abandonar el electrodo.

En la tabla 64 vienen indicadas tanto las intensidades parciales como las totales correspondientes al bifluoruro amónico, obtenidas con la línea Mo 3132,6 Å. Los valores por microgramo volatilizado varían entre 14,1 con grafito y 74,4 con ZnO .

De las tablas 10, 20 y 64, y teniendo en cuenta el potencial de excitación de la línea utilizada (3,96 eV), se han obtenido los valores de Q/Cte que vienen indicados en la tabla 65. A partir de los mismos y de las cantidades de elemento volatilizadas, se han deducido las eficiencias de transporte que se incluyen en la tabla 66. Como en los casos anteriores, con ZnO , matriz con la que la volatilización-excitación tiene lugar durante un intervalo mayor

Intensidad de línea del molibdeno en función del tiempo, intensidades totales e intensidades por microgramo volatilizado.

Intensidad en función del intervalo de tiempo (seg)							Intensidad total/ μ g Mo volatilizado
Matriz	0-10	10-20	20-30	30-40	40-50	50-60	
Grafito	16,1	-	-	-	-	-	13,4
Ga ₂ O ₃	36,7	67,7	8,9	-	-	-	51,4
GeO ₂	30,0	21,4	2,5	-	-	-	35,9
MgO	30,0	-	-	-	-	-	42,9
ZnO	20,2	26,7	31,6	23,8	18,5	13,2	74,4

TABLA 65

Número de partículas de molibdeno que penetran en el plasma por segundo, expresado como $Q \cdot 10^{-5}/\text{Cte}$, en función del tiempo.

Matriz	Q.10 ⁻⁵ /Cte en función del intervalo de tiempo (seg)					
	0-10	10-20	20-30	30-40	40-50	50-60
Grafito	17,0	-	-	-	-	-
Ga ₂ O ₃	3,6	6,6	1,2	-	-	-
GeO ₂	8,2	4,8	1,5	-	-	-
MgO	14,2	-	-	-	-	-
ZnO	11,2	9,9	11,2	9,9	9,9	11,5

TABLA 66

Relaciones entre número total de partículas de molibdeno y eficiencias de transporte relativas.

Matrices	Relación entre número total de partículas		Eficiencia de transporte relativa
	Presentes en el plasma	Volatilizadas	
Grafito/GeO ₂	1,2	0,8	1,5
Ga ₂ O ₃ /GeO ₂	0,8	1,5	0,5
MgO/GeO ₂	1,0	0,5	2,0
ZnO/GeO ₂	4,4	1,2	3,7

de tiempo, se obtiene la mejor eficiencia. Por el contrario, el Ga_2O_3 proporciona el valor más bajo, a pesar de lo cual la intensidad de línea por microgramo volatilizado es elevada, como consecuencia del grado de ionización pequeño y de que se trata de una línea de átomo neutro.

4.6.8. Níquel.

Las curvas de volatilización excitación vienen representadas en las figuras 23 y 24. Se ha partido de muestras con 500 ppm de níquel y se ha utilizado la línea de átomo neutro $3050,8 \text{ \AA}$. En el bifluoruro amónico se presenta un máximo de cierta intensidad y la curva es de gran amplitud con ZnO , siendo los valores integrados menores y del mismo orden con las restantes matrices.

En el caso del sulfato amónico se obtienen con todas las matrices picos menores, y con MgO tras el máximo no se alcanza una intensidad prácticamente nula como ocurre en el bifluoruro.

Los análisis de los residuos y electrodos procedentes de la excitación en el arco de la muestra de bifluoruro amónico anteriormente indicada, han dado los resultados que se especifican en la tabla 67. Los tantos por ciento de elemento volatilizado abarcan desde 35 con MgO hasta 89 con grafito y los valores por unidad de tiempo desde 1,0 con ZnO hasta 5,9 con grafito.

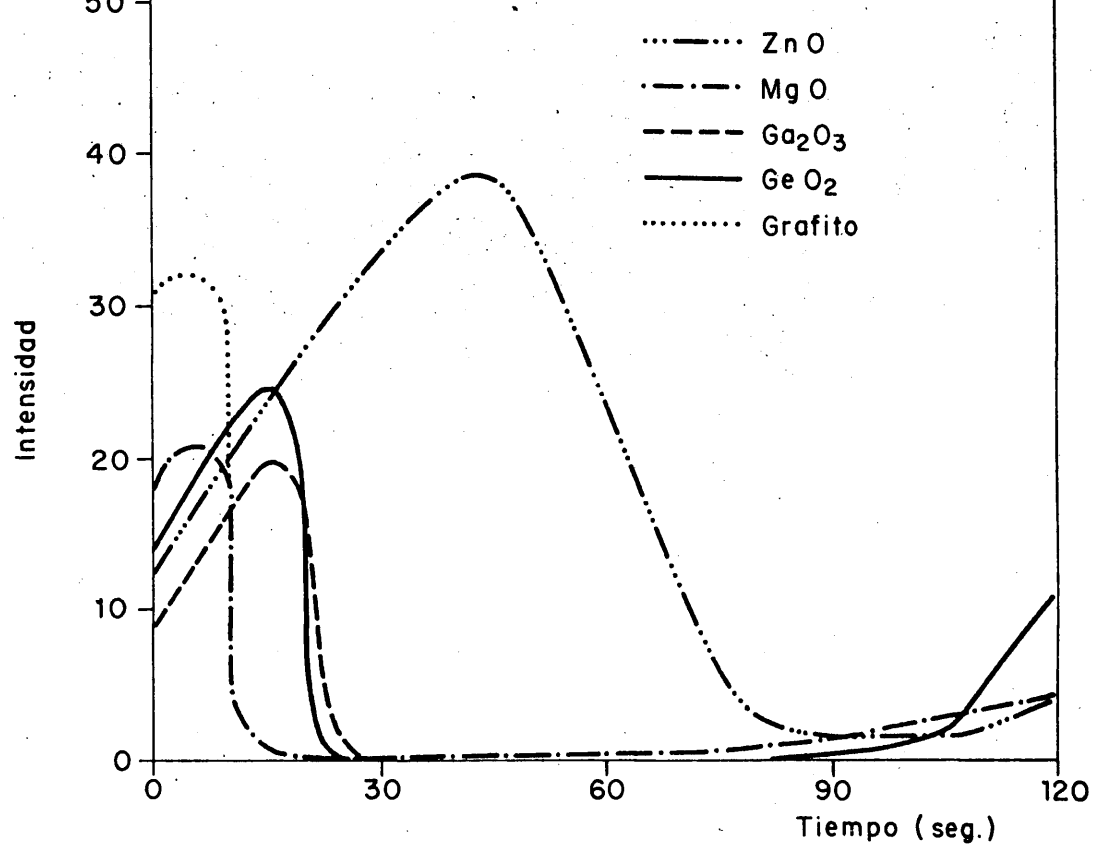


FIG.23.—CURVAS DE VOLATILIZACION—EXCITACION DEL NIQUEL EN EL BIFLUORURO AMONICO.

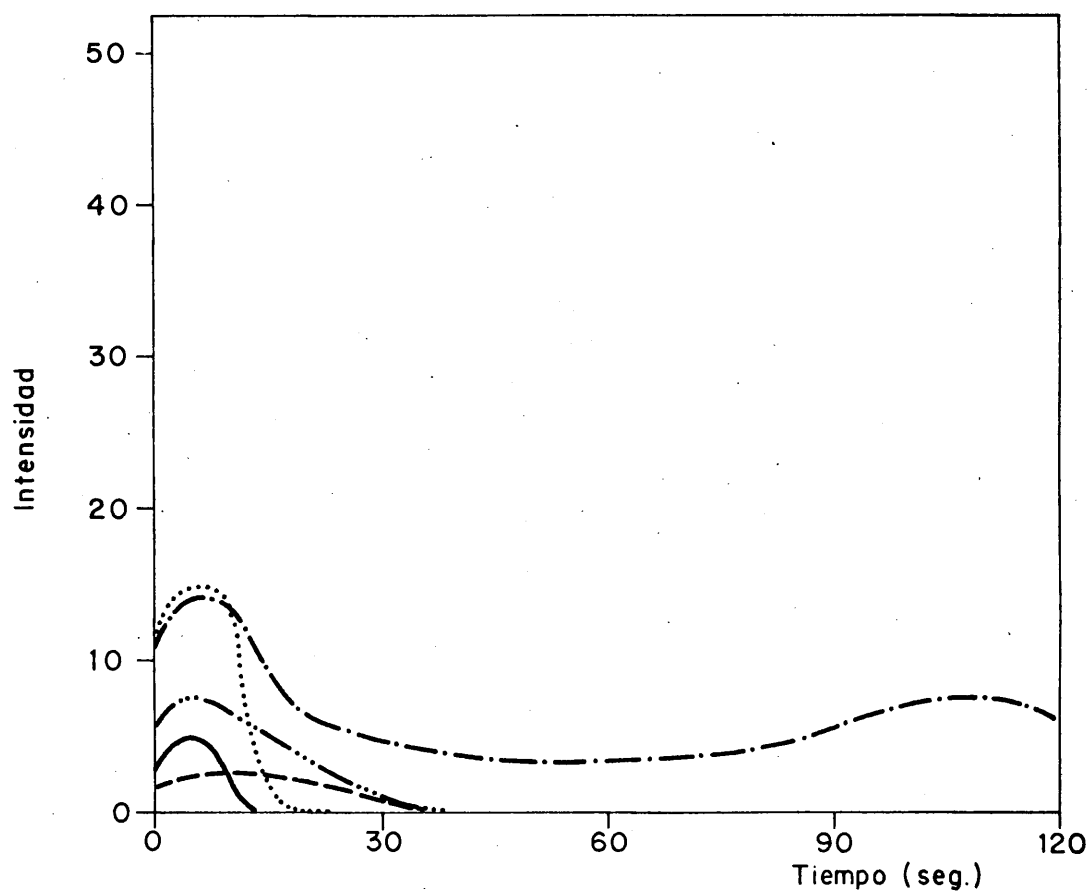


FIG.24.—CURVAS DE VOLATILIZACION—EXCITACION DEL NIQUEL EN EL SULFATO AMONICO.

TABLA · 67

Balance de níquel en el biftuoruro amónico con cada una de las matrices.

		$\mu\text{g Ni/electrodo}$					
Matriz	Tiempo de excitación (seg)	En el				% Ni volati lizado	% Ni volati lizado/seg
		Iniciales	residuo	Difundidos	Volatilizados		
Grafito	15	7,5	0,7	<0,1	6,7	89	5,9
Ga_2O_3	30	11,3	4,9	0,2	6,2	55	1,8
GeO_2	30	10,0	2,0	1,7	6,3	63	2,1
MgO	20	8,8	5,4	0,3	3,1	35	1,8
ZnO	60	10,0	3,8	0,2	6,0	60	1,0

En la tabla 68 vienen indicados los compuestos identificados mediante difracción de rayos X operando con muestras de NiO diluidas en la relación 1:3:4. De la misma, no se deducen diferencias capaces de explicar las variaciones observadas en las curvas de volatilización-excitación, puesto que el níquel, salvo una pequeña proporción en el caso del sulfato amónico con grafito, en que se presenta como SO_4Ni , aparece siempre como NiO, el compuesto de partida. En la tabla 69 se resumen los resultados de un balance realizado con el sulfato amónico: como puede observarse, los porcentajes de elemento volatilizado son menores que en el bifluoruro amónico, excepto con la matriz MgO. Por ello, y como consecuencia de una experiencia realizada con F_2Cu y SO_4Cu , similar a la descrita para el cromo en el apartado 4.6.4., cabe pensar en la existencia de un proceso de fluoruración con el bifluoruro amónico, que afecta a una proporción mayor o menor de níquel según la matriz, y que debido a la volatilización rápida del compuesto resultante (el punto de ebullición del F_2Ni es 1.000°C) no se detecta en los diagramas de difracción. Tampoco debe descartarse la posibilidad de un fenómeno de arrastre durante la volatilización, en forma de compuesto fluorurado, de la propia matriz.

Los valores de las intensidades de línea, obtenidas en la misma experiencia realizada para hallar el balance de níquel volatilizado en el bifluoruro amónico, vienen indicados en la tabla 70. La línea utili

TABLA 68

Resultados de los análisis mediante difracción de rayos X de los residuos del cráter correspondientes al níquel.

Muestra	Matriz	Tiempo de ex- citación en el arco (seg)	Productos identificados
F_2H_4NH	Grafito	5	Grafito, NiO
$SO_4(NH_4)_2$	Grafito	5	Grafito, NiO, SO_4Ni
F_2H_4NH	Ga_2O_3	8	Ga_2O_3 , NiO
$SO_4(NH_4)_2$	Ga_2O_3	5	Ga_2O_3 , NiO
F_2H_4NH	GeO_2	5	$F_6Ge(NH_4)_2$, GeO_2 , NiO
$SO_4(NH_4)_2$	GeO_2	5	GeO_2 , NiO
F_2H_4NH	MgO	5	F_2Mg , MgO, NiO
$SO_4(NH_4)_2$	MgO	7	MgO, SO_4Mg , NiO
F_2H_4NH	ZnO	5	F_2Zn , ZnO, NiO
$SO_4(NH_4)_2$	ZnO	5	ZnO, SO_4Zn , NiO

TABLA 69

Balance de níquel en el sulfato amónico con cada una de las matrices.

Matriz	Tiempo de excitación (seg)	<u>µg Ni/electrodo</u>			% Ni volati- lizado	% Ni volati- lizado/seg
		Iniciales	En el residuo	Difundidos Volatilizados		
Grafito	20	7,5	1,7	0,05	77	3,9
Ga ₂ O ₃	30	11,3	10,0	0,4	8	0,3
GeO ₂	20	10,0	5,9	2,6	15	0,8
MgO	30	8,8	5,2	0,8	32	1,1
ZnO	30	10,0	8,6	0,3	11	0,4

TABLA 70

Intensidad de línea del níquel en función del tiempo, intensidades totales e intensidades por microgramo volatilizado.

Matriz	Intensidad en función del intervalo de tiempo (seg)						Intensidad total/ μg Ni volatilizado
	0-10	10-20	20-30	30-40	40-50	50-60	
Grafito	30,7	-	-	-	-	-	4,6
Ga_2O_3	11,0	18,4	3,7	-	-	-	5,3
GeO_2	16,3	21,5	0,2	-	-	-	6,0
MgO	18,7	1,3	-	-	-	-	6,5
ZnO	14,7	20,0	28,9	33,8	36,8	25,8	26,7

zada, Ni 3050,8 Å, es de átomo neutro. Las intensidades por microgramo volatilizado son a grosso modo parecidas, salvo con la matriz ZnO, con la que se obtiene un valor mucho mayor que con las restantes.

En la tabla 71 se dan los valores de Q , deducidos de las tablas 10, 21 y 70, y teniendo en cuenta el potencial de excitación de la línea de níquel (4,09 eV).

TABLA 71

Número de partículas de níquel que penetran en el plasma por segundo, expresado como $Q \cdot 10^{-5}/\text{Cte}$, en función del tiempo.

Matriz	$Q \cdot 10^{-5}/\text{Cte}$ en función del intervalo de tiempo (seg)					
	0-10	10-20	20-30	30-40	40-50	50-60
Grafito	4,7	-	-	-	-	-
Ga ₂ O ₃	0,3	0,9	0,2	-	-	-
GeO ₂	0,9	1,0	<0,1	-	-	-
MgO	1,5	0,2	-	-	-	-
ZnO	1,4	1,4	2,0	2,6	3,4	3,0

Por último, en la tabla 72 vienen indicados los valores obtenidos de la eficiencia de transporte relativa. También para este elemento, con ZnO, matriz con la que la volatilización tiene lugar más gradualmente, la eficiencia es mucho mayor.

TABLA 72

Relaciones entre número total de partículas de níquel y eficiencias de transporte relativas.

Matrices	Relación entre número total de partículas		Eficiencia de transporte relativa
	Presentes en el plasma	Volatilizadas	
Grafito/GeO ₂	2,5	1,1	2,3
Ga ₂ O ₃ /GeO ₂	0,7	1,0	0,7
MgO/GeO ₂	0,9	0,5	1,8
ZnO/GeO ₂	7,3	1,0	7,3

4.6.9. Plomo.

En las figuras 25 y 26 vienen representadas las curvas de variación de la intensidad con el tiempo de excitación, obtenidas partiendo de muestras conteniendo 1.000 ppm de plomo y utilizando la línea de átomo neutro Pb 2833,1 Å.

En el bifluoruro amónico se presenta un máximo parecido con Ga₂O₃ y MgO, si bien la anchura de la curva es mayor con la primera de dichas matrices; la intensidad de pico es más reducida con grafito y todavía lo es más con GeO₂ y ZnO. En este último caso, la mayor amplitud de la curva da lugar a que el área integrada sea parecida a la obtenida con Ga₂O₃.

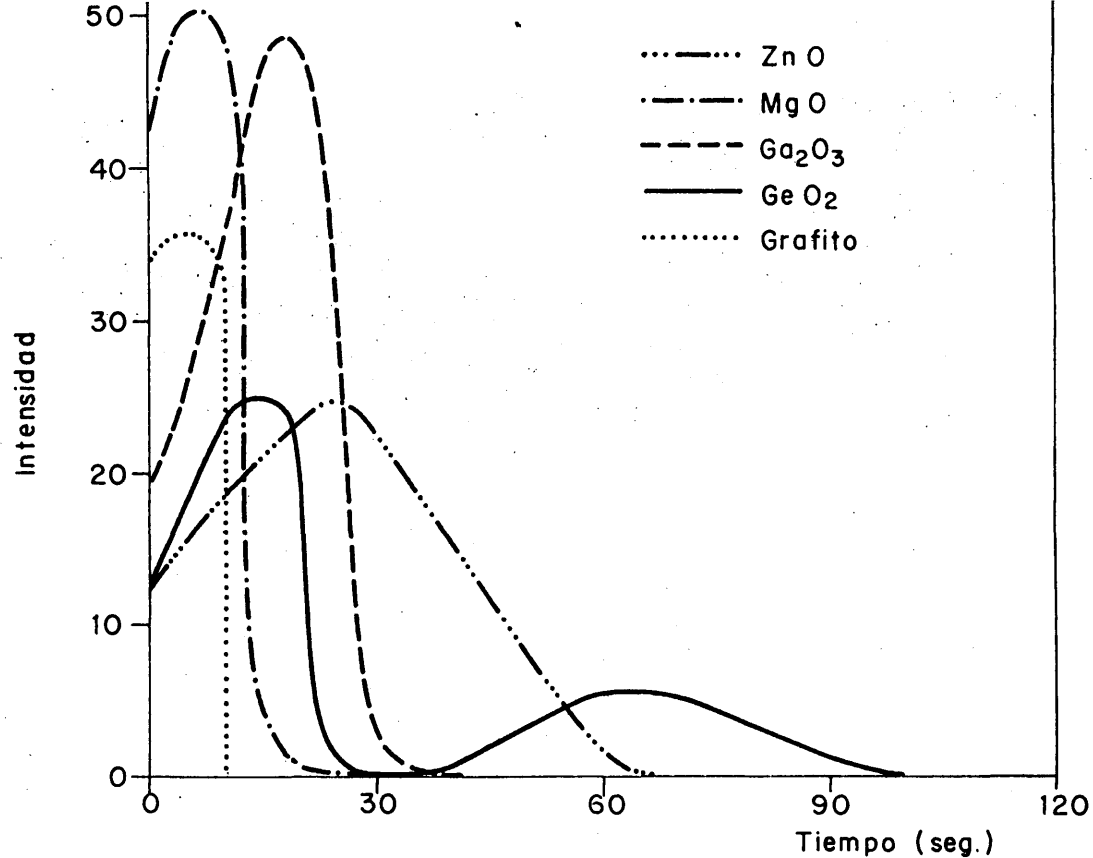


FIG.25.—CURVAS DE VOLATILIZACION—EXCITACION DEL PLOMO EN EL BIFLUORURO AMONICO.

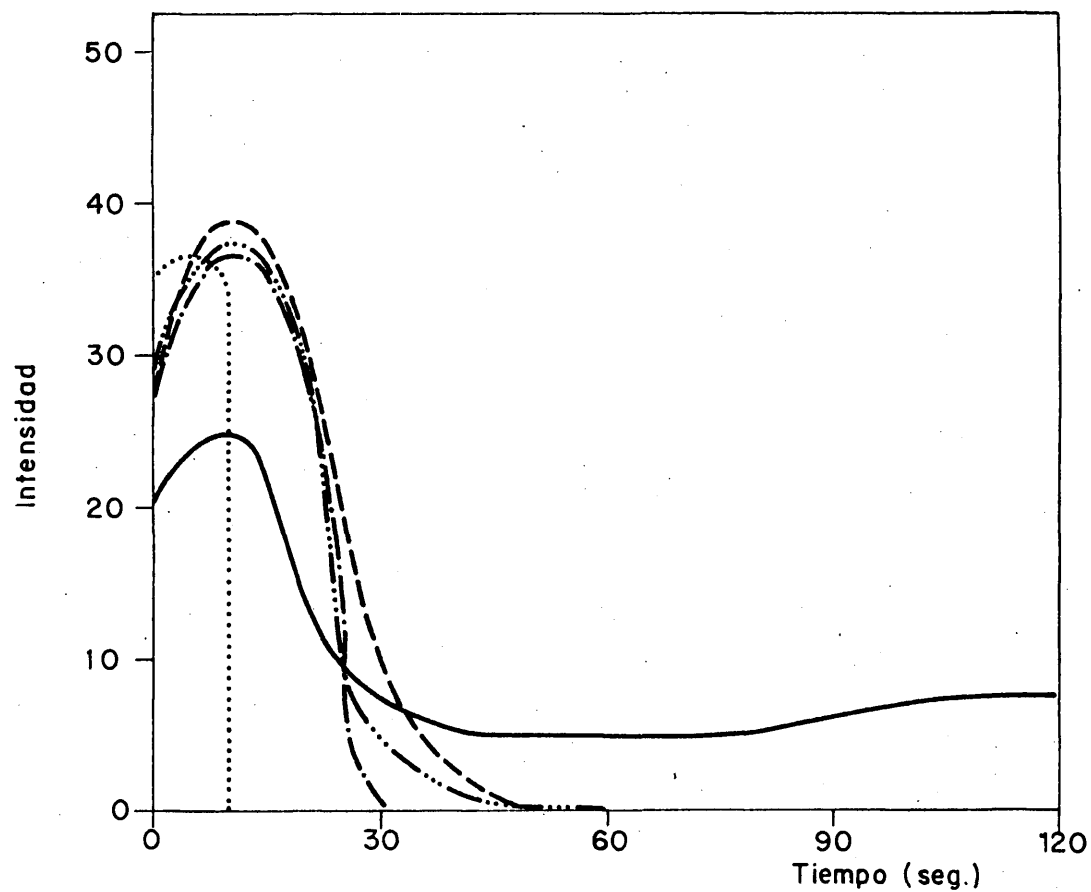


FIG.26.—CURVAS DE VOLATILIZACION—EXCITACION DEL PLOMO EN EL SULFATO AMONICO.

Las curvas relativas al sulfato amónico no presentan diferencias notables respecto a las correspondientes al bifluoruro; en algunos casos (Ga_2O_3 y MgO) la mayor anchura compensa la intensidad algo menor, mientras que con ZnO ocurre lo contrario. Con GeO_2 aparece un segundo máximo de pequeña intensidad en el bifluoruro amónico, mientras que en el sulfato no se alcanza un valor nulo durante el intervalo de tiempo considerado en el presente estudio (120 segundos).

Realizando, como para los elementos anteriores, el análisis de los residuos y de los electrodos al excitar en el arco una muestra de bifluoruro amónico con un contenido de 1.000 ppm de plomo, se han obtenido los resultados que se indican en la tabla 73. De dicha tabla se deduce que prácticamente se volatiliza la totalidad del elemento, salvo cuando se emplea como matriz GeO_2 , en cuyo caso tras el primer máximo queda en el electrodo el 17%, que da lugar, obviamente, al segundo. Los porcentajes volatilizados por segundo están comprendidos entre 1,6 con ZnO y 9,9 con grafito.

Del análisis mediante difracción de rayos X de los residuos procedentes de excitar en el arco mezclas de una parte de PbO , tres de bifluoruro o sulfato amónico y cuatro de cada matriz, se han identificado los compuestos que se indican en la tabla 74. En el bifluoruro amónico se forma un fluoruro de plomo con grafito y con GeO_2 , mientras que con las restantes matrices se presentan espaciados no identificados, posisi

TABLA 73

Balance de plomo en el biftuoruro amónico con cada una de las matrices.

Matriz	Tiempo de excitación (seg)	$\mu\text{g Pb/electrodo}$				
		Iniciales	En el residuo	Difundidos	Volatilizados	% Pb volati- lizado
Grafito	10	15,0	<0,1	<0,1	14,9	99
Ga ₂ O ₃	30	22,5	<0,1	0,1	22,3	99
GeO ₂	30	20,0	3,2	0,3	16,5	83
MgO	20	17,5	<0,8	<0,1	17,0	97
ZnO	60	20,0	<0,8	<0,1	19,5	98
						9,9
						3,3
						2,8
						4,9
						1,6

TABLA 74

Resultados de los análisis mediante difracción de rayos X de los residuos del cráter correspondientes al plomo.

Muestra	Matriz	Tiempo de ex- citación en el arco (seg)	Productos identificados
F_2HNH_4	Grafito	5	Grafito, F_2Pb , F_2OPb
$SO_4(NH_4)_2$	Grafito	5	Grafito, SO_4Pb , PbO
F_2HNH_4	Ga_2O_3	7	Ga_2O_3 , PbO , espaciados sin identificar
$SO_4(NH_4)_2$	Ga_2O_3	5	Ga_2O_3 , SO_4Pb
F_2HNH_4	GeO_2	10	GeO_2 , F_2Pb
$SO_4(NH_4)_2$	GeO_2	5	GeO_2 , SO_4Pb
F_2HNH_4	MgO	5	F_2Mg , PbO , espaciados sin identificar
$SO_4(NH_4)_2$	MgO	5	MgO , SO_4Pb_3 , espaciados sin identificar
F_2HNH_4	ZnO	7	F_2Zn , ZnO , espaciados sin identificar
$SO_4(NH_4)_2$	ZnO	5	ZnO , SO_4Pb

blemente atribuibles a un compuesto fluorurado doble de plomo y el metal de la matriz no tabulado. Con Ga_2O_3 y MgO se encuentra, además, el plomo en su forma inicial: PbO . En el sulfato amónico, se presenta en forma de óxido o de sulfato, apareciendo también con MgO espaciados sin identificar diferentes de los incluidos en el diagrama correspondiente al bifluoruro amónico.

De lo anterior parece obvio afirmar que con el bifluoruro parte del plomo se convierte en un compuesto fluorurado con todas las matrices. Puesto que la temperatura de ebullición del F_2Pb es 1.290°C y la del PbO 1.470°C , que el plomo abandone el electrodo en una u otra forma no afectará significativamente a los porcentajes de elemento volatilizado. La mayor anchura de la curva de volatilización-excitación con ZnO habrá que atribuirle a un mayor punto de ebullición del compuesto fluorurado doble, única forma en que se presenta en este caso dicho elemento.

Para confirmar lo anteriormente indicado, se ha realizado un balance destinado a conocer los porcentajes del plomo volatilizado en el sulfato amónico. De los resultados deducidos, que se indican en la tabla 75, es evidente que, salvo con GeO_2 , se volatiliza prácticamente la totalidad del elemento. Se ha obtenido el diagrama de difracción de la mezcla 1:3:4 del PbO con esta matriz después de un tiempo de excitación en el arco de 40 segundos, necesarios para que, con este tipo

TABLA 75

Balance de plomo en el sulfato amónico con cada una de las matrices.

		<u>µg Pb/electr6do</u>					
<u>Matriz</u>	<u>Tiempo de excitaci3n (seg)</u>	<u>En el</u>		<u>% Pb volati_</u>			
		<u>Iniciales</u>	<u>residuo</u>	<u>Difundidos</u>	<u>Volatilizados</u>	<u>lizado</u>	<u>lizado/seg</u>
Grafito	10	15,0	<0,1	<0,1	14,9	99	9,9
Ga ₂ O ₃	40	22,5	<0,8	<0,1	22,0	98	2,5
GeO ₂	30	20,0	7,9	0,8	11,3	57	1,9
MgO	30	17,5	<0,8	<0,1	17,0	97	3,2
ZnO	40	20,0	<0,8	<0,1	19,5	98	2,5

de dilución, la intensidad de línea alcance un valor prácticamente constante después del máximo. En dicho diagrama no se presenta ningún espaciado. Por todo ello, hay que suponer que una parte del plomo original en las muestras se transforma en SO_4Pb , que se descompone seguidamente en PbO (la temperatura de descomposición es $900-1.000^\circ\text{C}$) y se volatiliza en esa forma, mientras que el resto de elemento se convierte en un compuesto amorfo, posiblemente un germanato de plomo, de mayor punto de ebullición, lo que da lugar a una volatilización más lenta y explica que después del máximo de la curva de volatilización-excitación no se llegue a una intensidad nula. Una explicación en cierto modo análoga cabría dar al segundo máximo de la curva correspondiente al bifluoruro amónico con esta matriz, si bien en este caso la proporción del posible germanato de plomo amorfo formado será bastante menor, dado que una buena parte del germanio se volatiliza en los primeros segundos, en forma de fluogermanato amónico, según se indicó en los apartados 4.4 y 4.5.

La tabla 76 recoge las intensidades de línea ($\text{Pb } 2833,1 \text{ \AA}$) obtenidas con la muestra de bifluoruro amónico conteniendo 1.000 ppm de plomo. Los valores por microgramo de elemento volatilizado están compren-didos entre 1,7 (matriz grafito) y 3,5 (matriz ZnO).

TABLA 76

Intensidad de línea del plomo en función del tiempo; intensidades totales e intensidades por microgramo volatilizado.

Matriz	Intensidad en función del intervalo de tiempo (seg)						Intensidad total/ μ g Pb volatilizado
	0-10	10-20	20-30	30-40	40-50	50-60	
Grafito	24,9	-	-	-	-	-	1,7
Ga ₂ O ₃	18,5	31,1	20,0	-	-	-	3,1
GeO ₂	14,0	17,2	2,1	-	-	-	2,0
MgO	34,1	8,9	-	-	-	-	2,5
ZnO	10,8	14,5	17,5	13,5	8,5	3,5	3,5

De las intensidades parciales indicadas en la tabla 76, así como de las temperaturas (tabla 10), grados de ionización del plomo (tabla 22) y potencial de excitación de la línea utilizada (4,38 eV), se han deducido los valores de Q que se indican en la tabla 77. En la tabla 78 vienen indicadas las eficiencias de transporte relativas: los valores mayores se obtienen con MgO y ZnO y el menor con Ga_2O_3 , a pesar de lo cual con esta matriz se alcanza una de las mayores intensidades de línea por microgramo volatilizado, debido a las condiciones de excitación favorables.

TABLA 77

Número de particulals de plomo que penetran en el plasma por segundo, expresado como $Q \cdot 10^{-5} / \text{Cte}$, en función del tiempo.

Matriz	$Q \cdot 10^{-5} / \text{Cte}$ en función del intervalo de tiempo (seg)					
	0-10	10-20	20-30	30-40	40-50	50-60
Grafito	25,2	-	-	-	-	-
Ga_2O_3	2,9	5,3	4,5	-	-	-
GeO_2	5,6	5,8	1,9	-	-	-
MgO	35,6	3,6	-	-	-	-
ZnO	8,7	7,8	9,1	12,3	6,3	3,6

TABLA 78

Relaciones entre número total de partículas de plomo y eficiencias de transporte relativas.

<u>Matrices</u>	<u>Relación entre número total de partículas</u>		<u>Eficiencia de transporte relativa</u>
	<u>Presentes en el plasma</u>	<u>Volatilizadas</u>	
Grafito/GeO ₂	1,9	0,9	2,1
Ga ₂ O ₃ /GeO ₂	1,0	1,4	0,7
MgO/GeO ₂	2,6	1,0	2,6
ZnO/GeO ₂	3,6	1,2	3,0

4.6.10. Silicio.

Las curvas de volatilización-excitación, obtenidas con la línea de átomo neutro Si 2506,9 Å y empleando muestras conteniendo 500 ppm de este elemento, vienen representadas en las figuras 27 y 28.

En el bifluoruro amónico se presentan picos semejantes con grafito, Ga₂O₃, GeO₂ y ZnO, mientras que con MgO la intensidad es algo menor. En cuanto al sulfato amónico, con Ga₂O₃, GeO₂ y ZnO no aparece prácticamente máximo alguno, obteniéndose máximos de intensidad menor que en bifluoruro con grafito y MgO, si bien con esta última matriz la anchura de la curva es mayor.

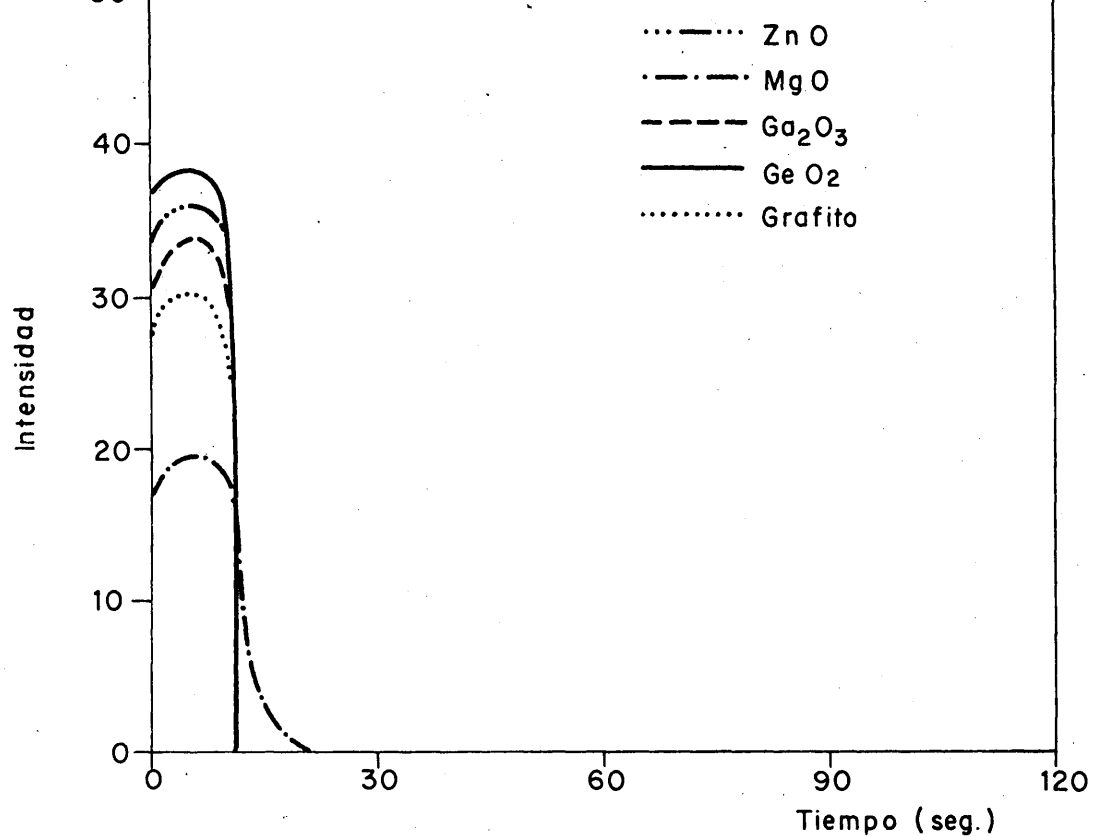


FIG.27.-CURVAS DE VOLATILIZACION - EXCITACION DEL SILICIO EN EL BIFLUORURO AMONICO.

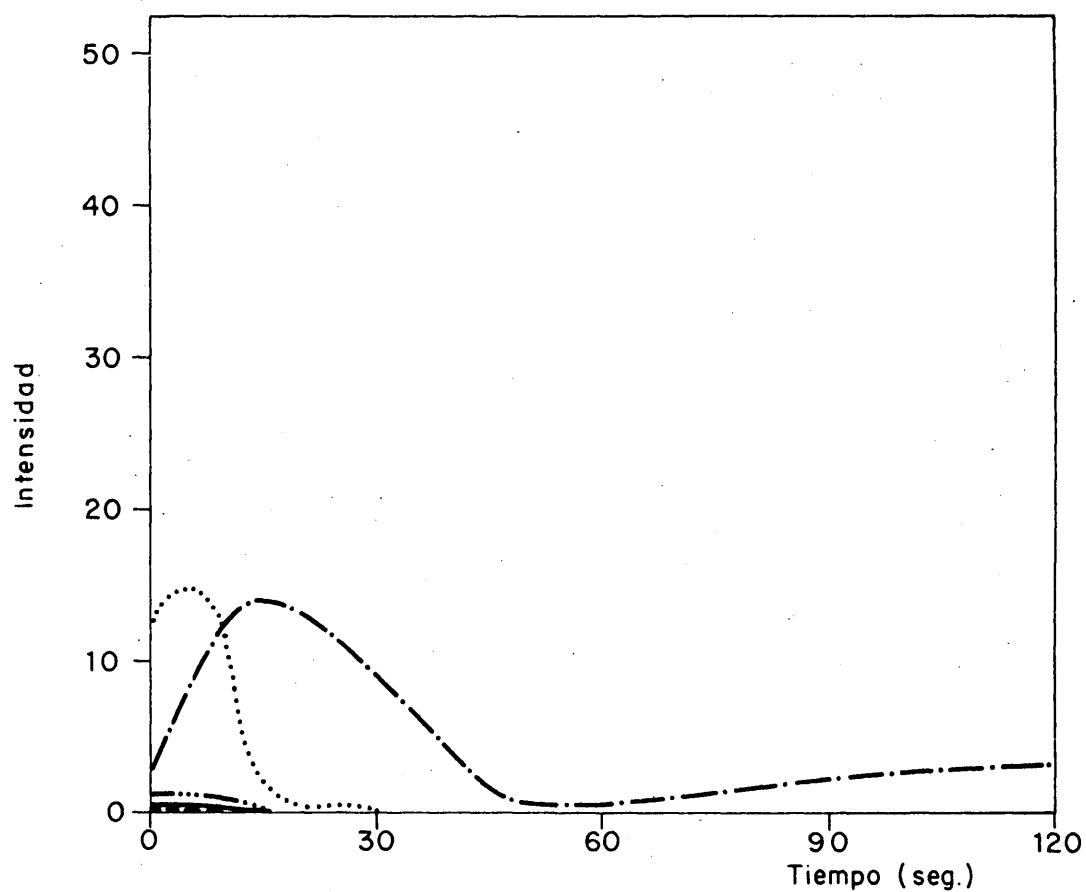


FIG.28.-CURVAS DE VOLATILIZACION - EXCITACION DEL SILICIO EN EL SULFATO AMONICO.

En la tabla 79 se indican los resultados del balance del silicio volatilizado, correspondientes a una muestra de bifluoruro amónico conteniendo 500 ppm de dicho elemento. Salvo con el MgO, se volatiliza la mayor parte del silicio con todas las matrices. En cuanto a los porcentajes por segundo, son semejantes en todos los casos, excepto con MgO, que da lugar a un valor mucho menor.

Los resultados del análisis mediante difracción de rayos X de los residuos del cráter del electrodo relativos a ambas sales amónicas vienen dados en la tabla 80. En el bifluoruro amónico tiene lugar la formación de $F_6Si(NH_4)_2$ con todas las matrices, con excepción del MgO, por lo que, dada la gran volatilidad de dicho compuesto, quedan explicados los elevados porcentajes de silicio volatilizado. Con Ga_2O_3 se presentan, además, espaciados sin identificar, que no aparecen en el caso del sulfato amónico ni en ausencia de SiO_2 , por lo que, presumiblemente, serán debidos a un compuesto fluorurado doble de silicio y galio no tabulado, el cual por descomposición dará lugar a un fluoruro de silicio volátil. Con MgO existen espaciados que podrían atribuirse al $F_2(SiO_4)_4Mg_9$, si bien la interferencia debida a los espaciados del F_2Mg hace imposible afirmarlo con plena seguridad. Por otra parte, puesto que el SiO_2 de partida es amorfo, cabe la posibilidad de que el silicio se presente en dicha forma.

TABLA 79

Balance de silicio en el bifluoruro amónico con cada una de las matrices.

<u>µg Si/electrodo</u>						
<u>Matriz</u>	<u>Tiempo de excitación (seg)</u>	<u>En el</u>		<u>% Si volati- lizado</u>	<u>% Si volati- lizado/seg</u>	
		<u>Iniciales</u>	<u>residuo</u>			
		<u>residuo</u>	<u>Difundidos</u>	<u>Volatilizados</u>		
Grafito	10	7,5	0,9	<0,1	6,5	87
Ga ₂ O ₃	10	11,3	0,3	0,8	10,2	90
GeO ₂	10	10,0	0,1	0,7	9,2	92
MgO	20	8,8	7,4	<0,1	1,3	15
ZnO	10	10,0	0,1	0,2	9,7	97
						8,7
						9,0
						9,2
						0,8
						9,7

TABLA 80

Resultados de los análisis mediante difracción de rayos X de los residuos del cráter correspondientes al silicio.

Muestra	Matriz	Tiempo de exposición en el arco (seg)	Productos identificados
F_2H_4	Grafito	3	Grafito, $F_6Si(NH_4)_2$
$SO_4(NH_4)_2$	Grafito	3	Grafito
F_2H_4	Ga_2O_3	3	Ga_2O_3 , $F_6Si(NH_4)_2$, espaciados sin identificar
$SO_4(NH_4)_2$	Ga_2O_3	3	Ga_2O_3 , $(SO_4)_2NH_4$
F_2H_4	GeO_2	3	GeO_2 , $F_6Ge(NH_4)_2$, $F_6Si(NH_4)_2$
$SO_4(NH_4)_2$	GeO_2	3	GeO_2
F_2H_4	MgO	3	F_2Mg , MgO , $F_2(SiO_4)_4Mg_9$?
$SO_4(NH_4)_2$	MgO	3	MgO , SO_4Mg , $(SO_4)_3(NH_4)_2Mg$
F_2H_4	ZnO	3	F_2Zn , ZnO , $F_6Si(NH_4)_2$, F_3NH_4Zn
$SO_4(NH_4)_2$	ZnO	3	ZnO , espaciados sin identificar

En el sulfato amónico no se identifica ningún compuesto de silicio, lo que obliga a pensar que dicho elemento se encuentra en la forma inicial de SiO_2 amorfo. Con ZnO se presentan espaciados sin identificar, ausentes en los diagramas de difracción obtenidos prescindiendo del SiO_2 de partida, y que pueden ser debidos a un compuesto de silicio y cinc.

Se ha realizado un balance de elemento volatilizado en el sulfato amónico con cada una de las matrices. Como puede observarse en la tabla 81, comparando con los valores correspondientes al bifluoruro amónico, el porcentaje de silicio volatilizado es mucho menor con Ga_2O_3 , GeO_2 y ZnO , se obtiene un valor algo menor con grafito y mucho mayor con MgO . Dado el elevado punto de ebullición del SiO_2 y, presumiblemente, del compuesto doble formado con el cinc, se explican los porcentajes mínimos con Ga_2O_3 , GeO_2 y ZnO . Con grafito, el proceso físico de arrastre que acompaña la volatilización de dicho material justifica que el tanto por ciento sea mayor. En cuanto a la matriz MgO , se han realizado experiencias similares a las llevadas a cabo en los casos del cobre y del hierro, consistentes en obtener la curva de volatilización-excitación del silicio utilizando, por una parte, una muestra de MgO exenta de sales amónicas, conteniendo 250 ppm de dicho elemento y operando con cargas de 35 mg, y, por otra parte, el producto

TABLA 81

Balance de silicio en el sulfato amónico con cada una de las matrices.

Matriz	Tiempo de excitación (seg)	$\mu\text{g Si/electrodo}$			% Si volati- lizado.	% Si volati- lizado/seg
		Iniciales	En el residuo	Difundidos		
Grafito	20	7,5	1,7	0,2	76	3,8
Ga_2O_3	20	11,3	10,6	0,5	2	0,1
GeO_2	20	10,0	9,1	0,6	3	0,2
MgO	40	8,8	3,6	0,8	50	1,3
ZnO	20	10,0	8,5	1,1	4	0,2

to resultante de la adición de 500 ppm de silicio al residuo de la excitación de mezclas 1:1 de sulfato amónico y MgO, empleando en este caso cargas de 17,5 mg. De los resultados obtenidos, representados en la figura 29 (curvas I y II, respectivamente), se infiere que el mayor porcentaje de silicio volatilizado en el sulfato amónico (curva III) no puede ser justificado como consecuencia de un compuesto sulfurado ni a un posible efecto físico. Por consiguiente, queda sin explicación dicho comportamiento.

En la tabla 82 se indican las intensidades de línea en el bifluoruro amónico. Los valores por microgramo de elemento volatilizado son parecidos, si exceptuamos la matriz MgO, que da lugar a una cantidad mucho mayor.

TABLA 82

Intensidad de línea del silicio en función del tiempo, intensidades totales e intensidades por microgramo volatilizado.

Matriz	Intensidad en función del intervalo de tiempo (seg)			Intensidad total	Intensidad total/ μ g Si volatilizado
	0-10	10-20	20-30		
Grafito	27,9	-	-	27,9	4,3
Ga ₂ O ₃	31,7	-	-	31,7	3,1
GeO ₂	36,2	-	-	36,2	3,9
MgO	18,2	0,6	-	18,8	14,5
ZnO	33,3	-	-	33,3	3,4

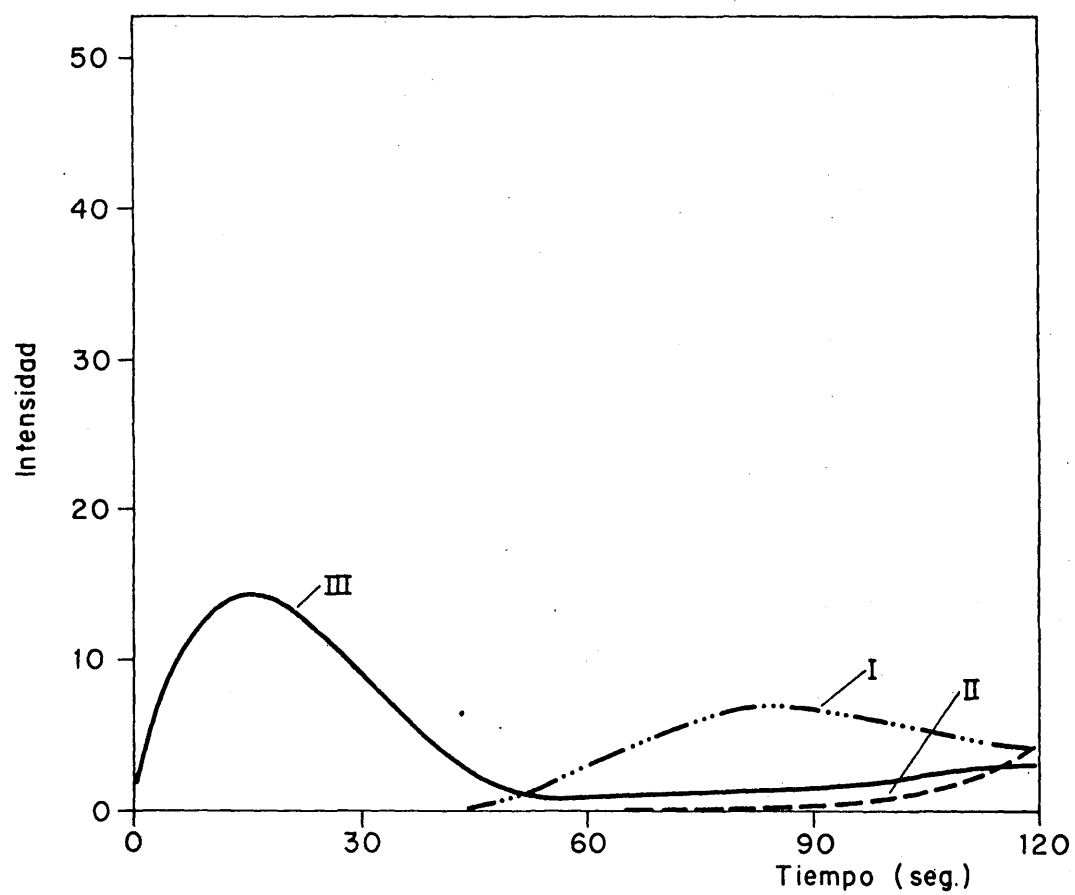


FIG.29.— CURVAS DE VOLATILIZACION—EXCITACION DEL SILICIO.

De los datos incluidos en las tablas 10, 23 y 82 y del potencial de excitación de la línea de silicio (4,95 eV), se han deducido los valores de Q que aparecen en la tabla 83. Por último, en la tabla 84 se indican las eficiencias de transporte relativas; con MgO se obtiene el valor mayor, así como la máxima intensidad de línea por microgramo volatilizado.

TABLA 83

Número de partículas de silicio que penetran en el plasma por segundo, expresado como $Q \cdot 10^{-5}/Cte$, en función del tiempo.

Matriz	Q.10 ⁻⁵ /Cte en función del intervalo de tiempo (seg)		
	0-10	10-20	20-30
Grafito	10,2	-	-
Ga ₂ O ₃	5,9	-	-
GeO ₂	5,9	-	-
MgO	4,8	0,2	-
ZnO	6,3	-	-

TABLA 84

Relaciones entre número total de partículas de silicio y eficiencias de transporte relativas.

Matrices	Relación entre número total de partículas		Eficiencia de transporte relativa
	Presentes en el plasma	Volatilizadas	
Grafito/GeO ₂	1,7	0,7	2,4
Ga ₂ O ₃ /GeO ₂	1,0	1,1	0,9
MgO/GeO ₂	0,8	0,1	8,0
ZnO/GeO ₂	1,1	1,1	1,0

5. CONCLUSIONES.

1.- De las siete matrices ensayadas para regular la volatilización de las impurezas y las condiciones de excitación en la columna del arco, se han desechado en las pruebas iniciales el Ag_2O , por formar con el bifluoruro amónico una masa semilíquida no manipulable, y el SnO_2 , por no eliminar la proyección violenta de las muestras. De las restantes matrices, teniendo en cuenta las relaciones de intensidades entre línea y fondo, el grafito resulta satisfactorio para los elementos B, Fe, Mn, Ni y Si, el Ga_2O_3 para Al, Mo, Pb y Si, y el ZnO para Al, B, Cr, Cu, Fe, Mo y Ni.

2.- De los dos tipos de dilución y de electrodo considerados, la relación 1:1 entre muestra y matriz y el cráter de 4 mm de diámetro y 8 mm de profundidad proporcionan, en general, los menores límites de detección, junto con precisiones satisfactorias.

3.- El empleo simultáneo de grafito y ZnO a partes iguales da lugar a sensibilidades intermedias o coincidentes con las obtenidas con una de ambas matrices para los elementos Al, B, Mo, Ni y Si, mejora los resultados para Cu, Fe, Mn y Pb, y los empeora para Cr.

4.- Teniendo en cuenta la totalidad de los ensayos efectuados, el ZnO es la matriz que resulta más aconsejable para la realización de los análisis. La ligera tendencia de las muestras a proyectarse se elimina mediante el uso de electrodos provistos de dos pequeños orificios laterales, con lo que mejora la precisión de las determinaciones. Los límites de detección están comprendidos entre 1 y 12 ppm, viniendo fijados para la mayor parte de los elementos por los valores de la impureza residual en el blanco de bifluoruro amónico.

5.- Para la determinación de la temperatura del plasma con la matriz ZnO, el vanadio ha dado buenos resultados como especie termométrica, utilizándose el par de líneas V 2868,10 - V 2859,97. La relación de valores de gA, deducida experimentalmente, es 21,8.

6.- La temperatura media mayor de la columna del arco se obtiene con ZnO, mientras que el Ga_2O_3 y el MgO dan lugar a los valores menores.

7.- Para la determinación de la concentración electrónica en el plasma se ha utilizado el hierro como especie manométrica, empleando la pareja de líneas Fe II 2599,40 - Fe I 2489,75. Las matrices Ga_2O_3 y ZnO proporcionan las concentraciones medias mayores, mientras que con grafito y MgO se alcanzan los resultados menores.

8.- En general, para los diez elementos considerados como impurezas, tiene lugar la máxima ionización en el arco con grafito y la mínima con Ga_2O_3 .

9.- Del estudio comparativo de las velocidades de volatilización de la carga del electrodo en el bifluoruro y en el sulfato amónicos con las diferentes matrices, se infiere que en todos los casos el peso de dicha carga queda reducido a la mitad en menos de 10 segundos, que en el bifluoruro amónico la muestra se volatiliza, en general, con una rapidez algo mayor que en el sulfato, y que la matriz con la que la pérdida de peso alcanza mayor proporción es el grafito.

10.- A raíz del análisis mediante difracción de rayos X y por vía química de los residuos del cráter del electrodo correspondientes a ambas sales amónicas, se ha deducido lo siguiente:

- a) El bifluoruro amónico origina un compuesto fluorurado del elemento constitutivo de la matriz con Ga_2O_3 , GeO_2 , MgO y ZnO .
- b) El sulfato amónico da lugar a la formación de SO_4Mg con MgO y de SZn con ZnO , quedando la matriz inalterada en los restantes casos.

La volatilidad de los compuestos fluorurados de galio y de germanio con relación a la de sus respectivos óxidos, puede explicar que la volatili-

zación-excitación de ambos elementos tenga lugar con mayor rapidez en el bifluoruro que en el sulfato amónico. Asimismo, la menor temperatura de ebullición del SZn frente a la de los compuestos F_2Zn y ZnO da razón de la mayor velocidad en la volatilización-excitación del cinc en el sulfato que en el bifluoruro amónico. Por último, el punto de ebullición elevado tanto del F_2Mg como del MgO (resultante de la descomposición del SO_4Mg) determina que la volatilización-excitación del magnesio transcurra con lentitud con ambas sales amónicas.

11.- De la comparación de las curvas de volatilización-excitación del aluminio en el bifluoruro y en el sulfato amónicos, se deduce la existencia de unos máximos mucho más intensos en el primer caso. El análisis de los productos de las reacciones que tienen lugar en el cráter del electrodo muestra que en el sulfato no se forma ningún compuesto volátil de dicho elemento, mientras que en el bifluoruro tiene lugar la formación de F_3Al con todas las matrices, a excepción del MgO , con el que se obtiene $\text{Al}_2\text{O}_4\text{Mg}$. Ello explica el elevado porcentaje de elemento volatilizado en el bifluoruro amónico, salvo cuando se emplea como matriz MgO .

El estudio de los procesos de transporte y excitación en el bifluoruro amónico indica que con ZnO se presentan los valores mayores de número

de partículas de aluminio existentes en el plasma y de eficiencia de transporte relativa. Esta mayor eficiencia parece estar relacionada con el hecho de que la volatilización tiene lugar de forma más gradual.

12.- Las curvas de volatilización-excitación del boro muestran máximos más intensos en el bifluoruro que en el sulfato amónico, salvo con MgO. El balance realizado con la primera de dichas sales indica que abandona el cráter prácticamente la totalidad del elemento, presumiblemente como F_3B , con todas las matrices si se exceptúa el MgO, en cuyo caso el porcentaje volatilizado es muy pequeño, habiéndose deducido que se forma un compuesto poco volátil, $F_3(BO_3)Mg_3$. Cuando se trata del sulfato amónico, se obtiene $(BO_3)_2Mg_3$ y, posiblemente, un sulfuro de boro amorfo, cuyo bajo punto de ebullición explicaría las diferencias en los máximos correspondientes a esta matriz con una y otra sal amónica.

Considerando los fenómenos de transporte y excitación en el bifluoruro amónico, se deduce la mayor eficiencia con grafito, si bien, al ser las condiciones de excitación más favorables con ZnO, las intensidades por microgramo volatilizado son del mismo orden con ambas matrices.

13.- La máxima intensidad de línea integrada del cobre se obtiene con ZnO para ambas sales amónicas, no presentándose diferencias importantes con las distintas matrices, con excepción del MgO, que proporciona un valor mucho mayor en el sulfato que en el bifluoruro amónico, coincidiendo con un porcentaje de elemento volatilizado también mayor. Mediante difracción de rayos X, se ha deducido que el CuO se va reduciendo en todos los casos a cobre elemento, en cuya forma tiene lugar la volatilización. Con MgO se presentan, además, espaciados sin identificar en el sulfato amónico, que podrían corresponder a un compuesto capaz de explicar la mayor volatilidad del cobre.

El ZnO da lugar a la mayor intensidad de línea por microgramo en el bifluoruro amónico, debido fundamentalmente al valor más elevado de la eficiencia de transporte.

14.- La intensidad de pico de las curvas de volatilización-excitación del cromo es siempre menor en el sulfato que en el bifluoruro amónico. Los diagramas de difracción no son capaces de explicar las diferencias entre los porcentajes de elemento volatilizado. De los estudios realizados, cabe suponer que en el caso del bifluoruro amónico tiene lugar la formación de un compuesto fluorurado de cromo, salvo con MgO, aunque no puede descartarse la existencia de un proceso de arrastre durante el paso de la matriz a la columna del arco.

La mayor eficiencia de transporte en el bifluoruro amónico se obtiene con ZnO , coincidiendo con el mayor tiempo de volatilización, lo que determina, habida cuenta del proceso de excitación, que se alcance también la mayor intensidad de línea por microgramo.

15.- Por comparación de las curvas de volatilización-excitación del hierro, se infiere que la intensidad del máximo es mayor en el bifluoruro que en el sulfato amónico, con la única excepción de la matriz MgO . Los porcentajes de elemento remanentes en el electrodo están en consonancia con lo anterior. La volatilización del hierro en el bifluoruro amónico tiene lugar en forma de F_2Fe con grafito, Ga_2O_3 y, posiblemente, ZnO , no explicando los diagramas de difracción los porcentajes de elemento que abandonan el electrodo con GeO_2 en el bifluoruro y con MgO en el sulfato.

El mayor valor de la eficiencia de transporte en el bifluoruro se obtiene con ZnO , lo que explica la elevada cuantía de la intensidad de línea por microgramo.

16.- En el caso del manganeso, puede afirmarse que en el bifluoruro amónico se volatiliza un elevado porcentaje en forma de F_2Mn con grafito, Ga_2O_3 y GeO_2 , mientras que con MgO y ZnO se forma un compuesto fluorurado doble no identificado, que abandona el

cráter como tal o como F_2Mn por descomposición lenta del mismo, lo que justifica la amplitud de las curvas de volatilización-excitación y los porcentajes de elemento volatilizado con dichas matrices. En el sulfato amónico dichos porcentajes son menores que en el bifluoruro, como consecuencia de la presencia del manganeso en el cráter del electrodo en forma de óxido, salvo en el caso del MgO , con el que ocurre lo contrario, sin duda debido a la formación de SMn volátil.

Las mayores eficiencias de transporte en el bifluoruro amónico se obtienen con las dos matrices que dan origen a una volatilización más lenta del elemento: MgO y ZnO . A pesar del valor mucho mayor que se consigue con la primera de ellas, las diferencias en la temperatura del plasma y en el grado de ionización del manganeso determinan que las intensidades de línea por microgramo volatilizado sean muy parecidas.

17.- Los porcentajes de molibdeno volatilizado en el bifluoruro amónico son mucho mayores que en el sulfato, excepto cuando se opera con la matriz MgO , que da lugar a valores semejantes, lo que está en concordancia con las curvas de volatilización-excitación. Puede suponerse que en el bifluoruro amónico tiene lugar una fluoruración de este elemento con grafito, Ga_2O_3 , GeO_2 y ZnO . Con MgO , debido a

la dificultad de descomposición del F_2Mg formado, el molibdeno se volatiliza únicamente en forma de óxido, ocurriendo lo mismo en el sulfato con cualquiera de las matrices.

El ZnO da lugar a la mayor eficiencia de transporte en el bifluoruro amónico.

18.- Las curvas de volatilización-excitación del níquel presentan menores intensidades de pico en el sulfato que en el bifluoruro amónico, siendo también menores los porcentajes volatilizados, excepto con MgO . Cabe pensar en la existencia de un proceso de fluoruración con la segunda de dichas sales, que afecta a una proporción de elemento mayor o menor según el caso y que no se detecta en los diagramas de difracción, si bien no debe descartarse la posibilidad de un fenómeno de arrastre durante la volatilización del compuesto fluorurado de la matriz.

El ZnO proporciona los mayores valores de eficiencia de transporte y de intensidad de línea por microgramo.

19.- En el plomo no se presentan diferencias importantes entre ambas sales amónicas, tanto en lo que respecta a las curvas de volatilización-excitación como a los porcentajes de elemento volatilizaado, excepto con la matriz GeO_2 . Dados los valores

parecidos de las temperaturas de ebullición del F_2Pb y del PbO , compuestos identificados en los diagramas de difracción correspondientes al bifluoruro y al sulfato amónico, respectivamente, se explican los valores semejantes de los tantos por ciento volatilizados, debiéndose posiblemente la diferencia observada con el GeO_2 a la formación de un germanato de plomo amorfo.

La mejor eficiencia de transporte en el bifluoruro amónico se obtiene con MgO y ZnO y la peor con Ga_2O_3 . No obstante, con esta matriz se consigue una de las mayores intensidades de línea por microgramo, debido a las condiciones de excitación favorables.

20.- Las curvas de volatilización-excitación del silicio presentan máximos mucho mayores en el bifluoruro que en el sulfato amónico, siendo los porcentajes de elemento volatilizado también mayores, excepto con MgO , con el que ocurre lo contrario. Con la primera de dichas sales tiene lugar la formación de $F_6Si(NH_4)_2$ con grafito, Ga_2O_3 , GeO_2 y ZnO . Con sulfato amónico no se identifica ningún compuesto de silicio, lo que induce a pensar que dicho elemento se encuentre en la forma inicial de SiO_2 amorfo, de elevado punto de ebullición. No se encuentra explicación al comportamiento con MgO .

Con esta última matriz se obtienen en el bifluoruro amónico los mayores valores de eficiencia de transporte y de intensidad de línea por microgramo volatilizado.

6. BIBLIOGRAFIA.

1. J.D. Pedregal y F. Aguilar, Proceedings of the Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, United Nations, Geneva, 1958, P/1418, vol. 4, pag. 88.
2. A. Rodrigo Otero y V. González, *Energía Nuclear*, nº 77, 333, (1972).
3. M. Gispert, F. Hernández, M. Montes y J.L. Rojas, *Energía Nuclear*, nº 80, 623, (1972).
4. B.F. Scribner y H.R. Mullin, U.S.A.E.C., Report A-2907 (Special), (1945).
5. G. Rossi y P. de Gregorio, *Met. Ital.*, 61, 375, (1969).
6. L. Toft y G.A. Roworth, *Appl. Spectrosc.*, 24, 132, (1970).
7. J.R. Churchill, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 16, 653, (1944).
8. O. Leuchs, *Spectrochim. Acta*, 4, 237, (1950).
9. H. Nickel y A. Plugmacher, *Z. Anal. Chem.*, 184, 161, (1961).
10. H. Nickel, *Ibidem*, 198, 55, (1963).
11. E. Schroll, *Ibidem*, 198, 40, (1963).
12. K. Doerffel y R. Geyer, *Ibidem*, 200, 411, (1964).
13. P.W. J.M. Boumans, *Theory of Spectrochemical Excitation*, Hilger & Watts, London, (1966).
14. S. Marinković y M. Mirjanić, *Proc. XII Colloquium Spectroscopicum Internationale*, Hilger & Watts, London, (1965), pag. 505.
15. H. Nickel, *Ibidem*, pag. 145.
16. H. Nickel, *Spectrochim. Acta*, 21, 363, (1965).

17. H. Nickel, Ibidem, 21, 2031, (1965).
18. H. Nickel, Z. Anal. Chem., 209, 243, (1965).
19. H. Nickel, Spectrochim. Acta, 23B, 323, (1968).
20. J. Bril, Ibidem, 23B, 375, (1968).
21. S. Rajic, Z. Anal. Chem., 246, 111, (1969).
22. S. Rajic, Ibidem, 246, 181, (1969).
23. R. Rautschke y M. Holdefleiss, Spectrochim. Acta, 24B, 125, (1969).
24. H. Nickel, Ibidem, 249, 353, (1970).
25. R. Boniforti, A. Ciancia y G. di Giorgio, Spectrochim. Acta, 27B, 309, (1972).
26. F.J.M.J. Maessen y P.W.J.M. Boumans, Ibidem, 23B, 739, (1968).
27. P.W.J.M. Boumans y F.J.M.J. Maessen, Appl. Spectroscopy, 24, 241, (1970).
28. P.W.J.M. Boumans y F.J.M.J. Maessen, Spectrochim. Acta, 24B, 585, (1969).
29. L. de Galan, Ph. D. Thesis, University of Amsterdam, (1965).
30. L. de Galan, J. Quant. Spectry Radiative Transfer, 5, 735, (1965).
31. P.W.J.M. Boumans, Proc XIV Colloquium Spectroscopicum Internationale, Debrecen, (1967), vol. 1, pag. 23.
32. H.R. Griem, Plasma Spectroscopy, Mc. Graw-Hill, New York, (1964).
33. W. Lochte-Holtgreven, Reports on Progress in Physics, 21, 312, (1958).
34. S.S. Penner, Temperature, Its. Measurement and Control in Science and Industry, C.M. Herzfeld, ed., Reinhold, New York, (1962), vol. 3, parte 1, pag. 561.

- 170-
35. J.W. Pearce, Optical Spectrometric Measurements of High Temperature, P.J. Dickerman, ed., University of Chicago Press, (1961), pag. 125.
 36. L.S. Ornstein y H. Brinkman, Physica, 1, 797, (1934).
 37. C.H. Corliss, J. Res. Nat. Bur. Std., 66A, 169, (1962).
 38. C.H. Corliss, Astrophys. J., 136, 916, (1962).
 39. C.H. Corliss y W.R. Bozman, Experimental Transition Probabilities for Spectral lines of Seventy Elements, N.B.S. Monograph, Washington D.C., (1962).
 40. C.H. Corliss, J. Res. Nat. Bur. Std., 66A, 5, (1962).
 41. P.W.J.M. Boumans, Proc. IX Colloquium Spectroscopicum Internationale, G.A.M.S., Paris, (1962), vol. 2, pag. 84.
 42. R. Avni y Z. Goldbart, Spectrochim. Acta, 28B, 189, (1973).
 43. American Society for Testing and Materials, Index (Inorganic) to the Powder Diffraction File 1967, ASTM Publication PD1S-17i, ASTM, Philadelphia, Pennsylvania.
 44. Joint Committee on Powder Diffraction Standard, Index (Inorganic) to the Powder Diffraction File 1972, JCPDS, Swarthmore, Pennsylvania.
 45. M. Roca, E. Becerro y F. Alvarez González, Anales Real Soc. Españ. Fís..Quím., 59B, 335, (1963).
 46. W.F. Meggers, C.H. Corliss y B.F. Scribner, Tables of Spectral-Line Intensities. Part I. Arranged by elements, National Bureau of Standards Monograph 32 (Part I), N.B.S., Washington, 1961.
 47. M. Roca, Informe JEN, ES 0116/I-2, (1964).
 48. P. Pascal, Nouveau Traité de Chimie Minérale, Masson et Cie., Paris, 1961, vol. VI, pag. 242.

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'J. H. ...', written in a cursive style.